

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-201334

(43)Date of publication of application : 04.08.1995

---

(51)Int.Cl.	H01M 4/88
	H01M 4/90
	H01M 4/92
	H01M 8/02

---

(21)Application number : 05-350838

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 29.12.1993

(72)Inventor : MITSUNAGA TATSUO

---

(54) ELECTRODE FOR FUEL CELL AND MANUFACTURE OF THE ELECTRODE

---

## (57)Abstract:

PURPOSE: To heighen the cell voltage-current density, lessen the decrease of cell voltage of a terminal stage, and improve the long life properties by press-forming an electrode catalytic layer consisting of a specified catalytic powder and fluororesin.

CONSTITUTION: A catalytic powder is prepared by carrying 10-40% of platinum and 15% or less ash of at least one of metal elements except platinum on 10-25% of a carbon carrier. After an electrode catalytic layer composed of the catalytic powder and 20-60% of fluororesin is immersed in an organic solvent if necessary, the organic solvent in the electrode catalytic layer is extracted and removed by applying ultrasonic wave vibration. Then, the electrode catalytic layer is heated to 50-300°C and press-formed at 10-50kgf/cm<sup>2</sup> pressure to give a fuel electrode and/or an air electrode with 50-80% porosity and 20-45% void ratio.

---

LEGAL STATUS

---

[Date of request for examination] 07.06.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2859531

[Date of registration] 04.12.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 04.12.2001

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The matrix which sank in the electrolyte, and the electrode which consists of the fuel electrode and air pole of a couple which were prepared in the both sides of this matrix, In the electrode of the fuel cell formed by carrying out the laminating of two or more unit cells which consist of the fuel passage of a couple and air passage which were formed in the outside of these electrodes through a separator One [ at least ] electrode catalyst bed of the above-mentioned fuel electrode and an air pole It is the electrode for fuel cells which becomes carbon black support from the catalyst powder which supported the ash content which is one or more sorts of metallic elements except platinum and platinum, and a fluororesin, and is characterized by the rate of a volume ratio of the above-mentioned carbon black support being 10% - 25% to the above-mentioned electrode catalyst bed.

[Claim 2] The porosity of an electrode catalyst bed is an electrode for fuel cells given in the 1st term of a claim characterized by being 50% - 80%.

[Claim 3] The fluororesin content of an electrode catalyst bed is an electrode for fuel cells given in the 1st term of a claim characterized by being 20% - 60%.

[Claim 4] The platinum content in catalyst powder is an electrode for fuel cells given in the 1st term of a claim characterized by being 10% - 40%.

[Claim 5] The ash content content in catalyst powder is an electrode for fuel cells given in the 1st term of a claim characterized by being 15% or less.

[Claim 6] The voidage of an electrode catalyst bed is an electrode for fuel cells given in the 1st term of a claim characterized by being 20% - 45%.

[Claim 7] Carbon black support is an electrode for fuel cells given in the 1st term of a claim characterized by a consistency being three or more 1.8 mg/cm heat treatment carbon.

[Claim 8] The thickness of the electrode catalyst bed of an air pole is an electrode for fuel cells given in the 1st term of a claim characterized by being 100 micrometers - 350 micrometers.

[Claim 9] The thickness of the electrode catalyst bed of a fuel electrode is an electrode for fuel cells given in the 1st term of a claim characterized by being 50 micrometers - 250 micrometers.

[Claim 10] The manufacture approach of the electrode for fuel cells characterized by including the process which carries out press forming of the electrode catalyst bed which becomes carbon black support from the catalyst powder which supported the ash content which is one or more sorts of metallic elements except platinum and platinum, and a fluororesin by the temperature of the range of 50 degrees C - 300 degrees C, and the pressure of the range of 10 kgf/cm<sup>2</sup> - 50 kgf/cm<sup>2</sup>.

[Claim 11] The manufacture approach of the electrode for fuel cells given in the 10th term of a claim characterized by including the process which carries out extract clearance of the organic solvent in an electrode catalyst bed while \*\*\*\*(ing) the electrode catalyst bed before press forming to an organic solvent and adding supersonic vibration subsequently to the above-mentioned electrode catalyst bed.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention is the electrode for fuel cells and its manufacture approach, and a thing concerning the catalyst bed and its manufacture approaches of the electrode for fuel cells, such as a phosphoric-acid form fuel cell, especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] Further, fuel cells, such as a phosphoric-acid form fuel cell, carry out the laminating of two or more unit cells which come to arrange the fuel electrode of a couple and the electrode of an air pole, and the porosity carbon plate for electrolyte storage with a rib that has the fuel passage and air passage of a couple on the outside through a separator, and are formed at the both sides of the matrix which sank in the electrolyte. Moreover, impregnation of the electrolytes, such as a phosphoric acid, is carried out to configuration members, such as a fuel electrode and an electrode of an air pole, a matrix, and a porosity carbon plate for electrolyte storage with a rib, so that electrochemical reaction may tend to occur.

[0003] Hereafter, a phosphoric-acid form fuel cell is taken for an example, and the conventional fuel cell is explained. a utilization of a phosphoric-acid form fuel cell sake -- (b) -- improvement in large cost reduction and (b) dependability is important. If output density is raised and is put in another way, for large cost reduction, it is necessary to raise a cel voltage-current consistency property and to reduce the number of laminating cels, when current density is increased so that a cel electrical potential difference may become high. Moreover, it is necessary to improve the structure of an electrode and to raise the long-term life property of a cel for improvement in the dependability of a fuel cell. The cel electrical potential difference of a phosphoric-acid form fuel cell is expressed with a formula (1) practical.

[0004]

[Equation 1]

$$E_t = E_o - \Delta E_{H_2} - \Delta E_{O_2} - I R \quad (\text{セル電圧}) \quad \dots (1)$$

$$\Delta H_{H_2} - E_{H_2} - E_t \quad (H_2 \text{ゲイン}) \quad \dots (2)$$

$$\Delta H_{O_2} = E_{O_2} - E_t \quad (O_2 \text{ゲイン}) \quad \dots (3)$$

[0005] A cel electrical potential difference when Et supplies a fuel to a fuel electrode and supplies air to an air pole here, A cel electrical potential difference when a cel electrical potential difference when Eo supplies H2 to a fuel electrode and supplies O2 to an air pole, and EH2 supply H2 to a fuel electrode and supply air to an air pole, A cel electrical potential difference when a fuel is supplied to a fuel electrode and it supplies O2 to an air pole, and I Eo2 Current density, R is cel internal resistance (per unit area), and two H\*\*HH2 gain (it is an index showing the gaseous diffusion nature of a fuel electrode). 2O\*\*Eo2 with sufficient diffusibility gain (it is an index showing the gaseous diffusion nature of an air pole, and diffusibility is so good that it is small) and IR are the voltage drops (product of current density and the internal resistance of a cel) by cel internal resistance, so that it is small.

[0006] In a formula (1), the cel electrical potential difference Et becomes high, so that \*\*EH2, and \*\*Eo2 and IR are so small that Eo is large. In order to perform making the amount of platinum per unit area of an electrode catalyst bed increase in order to enlarge Eo conventionally and to make small the voltage drop IR by H2 gain \*\*EH2, O2 gain \*\*Eo2, or cel internal resistance, making thickness of an electrode catalyst bed thin is performed.

[0007] Drawing 45 is the explanatory view showing the configuration of the conventional electrode catalyst bed shown in JP,3-37963,A. In drawing, when thickness [ of an electrode catalyst bed ] L [μm] and the

amount D of platinum [mg/cm<sup>2</sup>] which bound the catalyst which \*\*\*\*(ed) platinum to carbon black \*\*\*\* express with rectangular coordinates (D, L), as it is in the field with which are simultaneously satisfied of a degree type (4), (5), and (6), the electrode catalyst bed is constituted.

[0008]

[Equation 2]

$$50 \leq L \leq 150 \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (4)$$

$$1.5 \leq D \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (5)$$

$$L \geq 29.2D \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (6)$$

[0009] However, as a presentation of catalyst powder, it is only platinum and carbon black \*\*\*\*, and was not taken into consideration about content of the metallic element except platinum.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] There was a trouble that lowering was [ in / over a long period of time / there is a trouble that gaseous diffusion nature is bad, a high cel voltage-current consistency cannot be taken although an electrode catalyst bed becomes precise too much in an electrode catalyst bed, such as a phosphoric-acid form fuel cell which was mentioned above, and electric resistance becomes small, and the number of laminating cels cannot be reduced, and / a life property ] large at the time of \*\* of a cel electrical potential difference, and improvement in dependability could not be aimed at. Moreover, since an electrode catalyst bed became precise too much, there was a trouble that impregnation of electrolytes, such as a phosphoric acid to an electrode catalyst bed, was not performed promptly. Furthermore, when the metallic element except platinum was contained in catalyst powder, there was a trouble that the rate of a volume ratio of carbon black \*\*\*\* which is the conductive matter of an electrode catalyst bed may become small, and the electrical resistivity and the electric resistance of an electrode catalyst bed may become large.

[0011] It is made in order that this invention may solve such a trouble, and a cel voltage-current consistency property is high, and lowering is small at the time of \*\* of a cel electrical potential difference, and it aims at obtaining the electrode for fuel cells with a life property good over a long period of time. Moreover, impregnation of electrolytes, such as a phosphoric acid, is performed promptly and also makes it the object to obtain an electrode catalyst bed with the proper magnitude of an electric resistance value. It unites and aims at acquiring the reliable electrode for fuel cells, and its manufacture approach by low cost.

[0012]

[Means for Solving the Problem] The matrix into which invention concerning the 1st term of a claim of this invention sank the electrolyte, The electrode which consists of the fuel electrode and air pole of a couple which were prepared in the both sides of this matrix, In the electrode of the fuel cell formed by carrying out the laminating of two or more unit cells which consist of the fuel passage of a couple and air passage which were formed in the outside of these electrodes through a separator One [ at least ] electrode catalyst bed of the above-mentioned fuel electrode and an air pole It becomes carbon black support from the catalyst powder which supported the ash content which is one or more sorts of metallic elements except platinum and platinum, and a fluororesin, and the rate of a volume ratio of the above-mentioned carbon black support is made into 10% - 25% to the above-mentioned electrode catalyst bed.

[0013] Invention concerning the 2nd term of a claim of this invention makes the porosity of an electrode catalyst bed 50% - 80%.

[0014] Invention concerning the 3rd term of a claim of this invention makes fluororesin content of an electrode catalyst bed 20% - 60%.

[0015] Invention concerning the 4th term of a claim of this invention makes platinum content in catalyst powder 10% - 40%.

[0016] Invention concerning the 5th term of a claim of this invention makes ash content content in catalyst powder 15% or less.

[0017] Invention concerning the 6th term of a claim of this invention makes voidage of an electrode catalyst bed 20% - 45%.

[0018] As for invention concerning the 7th term of a claim of this invention, a consistency uses carbon black support as three or more 1.8 mg/cm heat treatment carbon.

[0019] Invention concerning the 8th term of a claim of this invention sets thickness of the electrode catalyst bed of an air pole to 100 micrometers - 350 micrometers.

[0020] Invention concerning the 9th term of a claim of this invention sets thickness of the electrode catalyst bed of a fuel electrode to 50 micrometers - 250 micrometers.

[0021] Invention concerning the 10th term of a claim of this invention includes the process which carries out press forming of the electrode catalyst bed which becomes carbon black support from the catalyst powder which supported the ash content which is one or more sorts of metallic elements except platinum and platinum, and a fluororesin by the temperature of the range of 50 degrees C - 300 degrees C, and the pressure of the range of 10 kgf/cm<sup>2</sup> - 50 kgf/cm<sup>2</sup>.

[0022] Invention concerning the 11th term of a claim of this invention \*\*\*\* the electrode catalyst bed before press forming to an organic solvent, and subsequently it includes the process which carries out extract clearance of the organic solvent in an electrode catalyst bed, adding the supersonic vibration of the above-mentioned electrode catalyst bed.

[0023]

[Function] In the 1st term of a claim of this invention, by making the rate of a volume ratio of carbon black support into the predetermined range, the voltage drop of the electrode catalyst bed of an air pole and the sum of O<sub>2</sub> gain of a cel are made small, and a cel electrical potential difference is made high.

[0024] In the 2nd term of a claim of this invention, by making the porosity of an electrode catalyst bed into the predetermined range, the voltage drop by electric resistance etc. is made small, and a cel electrical potential difference is made high.

[0025] In the 3rd term of a claim of this invention, by making fluororesin content of an electrode catalyst bed into the predetermined range, the sum of the voltage drop by electric resistance and O<sub>2</sub> gain is made small, and a cel electrical potential difference is made high.

[0026] In the 4th term of a claim of this invention, by making platinum content in catalyst powder into the predetermined range, the sum of the voltage drop by electric resistance and O<sub>2</sub> gain is made small, and a cel electrical potential difference is made high.

[0027] In the 5th term of a claim of this invention, the electrical resistivity and the electric resistance of an electrode catalyst bed are made small by making ash content content in catalyst powder below into the predetermined range.

[0028] In the 6th term of a claim of this invention, a cel electrical potential difference is made high by making voidage of an electrode catalyst bed into the predetermined range.

[0029] In the 7th term of a claim of this invention, since the consistency of carbon black support was made into the predetermined range and it considered as heat treatment carbon support, a cel electrical potential difference and the property of O<sub>2</sub> gain with the passage of time are improved.

[0030] In the 8th term of a claim of this invention, by making thickness of an air pole into the predetermined range, the sum of the voltage drop by electric resistance and O<sub>2</sub> gain is made small, and a cel electrical potential difference is made high.

[0031] In the 9th term of a claim of this invention, by making thickness of a fuel electrode into the predetermined range, the sum of the voltage drop by electric resistance and H<sub>2</sub> gain is made small, and a cel electrical potential difference is made high.

[0032] In the 10th term of a claim of this invention, electrical resistivity of an electrode catalyst bed is made low.

[0033] In the 11th term of a claim of this invention, electrical resistivity of an electrode catalyst bed is made low.

[0034]

[Example] The matrix into which the electrode for fuel cells by this invention sank the electrolyte, The electrode which consists of the fuel electrode and air pole of a couple which were prepared in the both sides of this matrix, In the electrode of the fuel cell formed by carrying out the laminating of two or more unit cells which consist of the fuel passage of a couple and air passage which were formed in the outside of these electrodes through a separator One [ at least ] electrode catalyst bed of the above-mentioned fuel electrode and an air pole becomes carbon black support from the catalyst powder which supported the ash content which is one or more sorts of metallic elements except platinum and platinum, and a fluororesin.

[0035] The rate of a volume ratio of the above-mentioned carbon black support is 10% - 25% (still more preferably 15% - 20%) to the above-mentioned electrode catalyst bed. Thereby, distribution of each presentation of an electrode catalyst bed are rationalized, a cel voltage-current consistency property is high, and the small fuel cell with a life property good over a long period of time of lowering is obtained at the time of \*\* of a cel electrical potential difference. The electrode catalyst bed in this invention consists of platinum, ash content, heat treatment carbon black \*\*\*\*, a fluororesin, and a hole. Here, the unit volume of an electrode catalyst bed is considered and let the volume of an electrode catalyst bed be the volume of the volume + fluororesin + hole of volume + heat treatment carbon black \*\*\*\* of the volume + ash content of

platinum.

[0036] Hereafter, a definition is given as follows. The rate of a volume ratio of heat treatment carbon black \*\*\*\* Volume x100[%] of the volume / electrode catalyst bed of heat treatment carbon black \*\*\*\*, The porosity of an electrode catalyst bed Volume x100[%] of the volume / electrode catalyst bed of a hole (before the electrolyte impregnation of an electrode catalyst bed), (Before electrolyte impregnation) Volume x100[%] of electrolytic (inside of an electrode catalyst bed) the volume/hole (before the electrolyte impregnation of an electrode catalyst bed) and the voidage of an electrode catalyst bed (electrolyte impregnation back) of the electrolyte pulse duty factor of an electrode catalyst bed are porosity /100 (electrode catalyst bed) x (100-(electrode catalyst bed) electrolyte pulse duty factor) [%].

[0037] The unit weight of an electrode catalyst bed or catalyst powder is considered. Electrode catalyst bed weight Moreover, the weight of the weight + fluororesin of weight + heat treatment carbon black \*\*\*\* of the weight + ash content of platinum, The weight of catalyst powder The weight of weight + heat treatment carbon black \*\*\*\* of the weight + ash content of platinum, In fluororesin content, weight x100[%] of the weight / electrode catalyst bed of a fluororesin and platinum content (platinum concentration) define weight x100[%] of the weight / catalyst powder of platinum, and ash content content as weight x100[%] of the weight / catalyst powder of ash content.

[0038] The fluororesin of the electrode catalyst bed in this invention consists of at least one sort in a polytetrafluoroethylene and tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer, a tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer, etc. The ash content of the electrode catalyst bed in this invention consists of at least one sort of metals among nickel, chromium, iron, cobalt, copper, etc.

[0039] The rate of a volume ratio of heat treatment carbon \*\*\*\* of the electrode catalyst bed in this invention is applied to making it 10-25 [%] (preferably 15-20 [%]). The porosity of an electrode catalyst bed 50-80 [%] (preferably 60-70 [%]), A fluororesin pulse duty factor 20-60 [%] (preferably 30-50 [%]), 10-40 [%] (preferably 15-30 [%]), and ash content content for platinum concentration Below 15 [%] (preferably 10 [%]) Carbon black \*\*\*\* The heat treatment carbon more than a consistency 1.8 [g/cm<sup>3</sup>], Thickness of 100-350 [μm] (preferably 150-300 [μm]), and a fuel electrode catalyst bed is set [ voidage ] to 50-250 [μm] (preferably 100-200 [μm]) for the thickness of 20-45 [%] (preferably 25-40 [%]), and an air pole catalyst bed. Thereby, while being able to raise a property more at the time of \*\* of a cel voltage-current consistency property and a cel electrical potential difference, the impregnation of electrolytes, such as a phosphoric acid to an electrode catalyst bed, becomes prompt.

[0040] Moreover, since it was made for the manufacture approach of the electrode catalyst bed of this invention to include the process which carries out extract clearance of the organic substance, having carried out press forming of the electrode catalyst bed by temperature 50-300 [°C] and pressures 10-50 [kgf/cm<sup>2</sup>], having been immersed in organic solvents, such as an acetone, before heat treatment, and giving value supersonic vibration, it can make electrical resistivity of an electrode catalyst bed low, therefore can offer a highly reliable fuel cell by low cost.

[0041] Hereafter, based on examples 1-14 and the example of a comparison, this invention is further explained to a detail.

example 1. -- first, in order to produce the electrode catalyst bed of the air pole in a fuel cell, the dispersion of the polytetrafluoroethylene (it abbreviates to PTFE hereafter) which are catalyst powder and a fluororesin was prepared. The ash content to which, as for catalyst powder, 20 [%] and carbon black \*\*\*\* (it abbreviates to carbon \*\*\*\* hereafter) use [ platinum ] 72 [%] and nickel as a principal component by the weight ratio used the thing of 8 [%]. Moreover, 60 [%] and a dispersant used 4 [%] and, as for PTFE dispersion, the remainder used [ PTFE of solid content ] the thing of water. The carbon (it abbreviates to heat treatment carbon below) which the consistency 1.8 [g/cm<sup>3</sup>] which performed 2500-degree C heat treatment to \*\*\*\* graphite-ized was used for the carbon which is \*\*\*\*(ing) the platinum of catalyst powder. The aqueous catalyst paste was prepared using this catalyst powder and PTFE. Desiccation clearance of the moisture after forming in the shape of a film was thinly carried out for the catalyst paste, and the electrode catalyst bed was obtained. Furthermore, after having carried out immersion of this electrode catalyst bed for 20 hours (only hereafter referred to as [h]) at the acetone which gave supersonic vibration, carrying out extract clearance of the great portion of organic substance, such as a dispersant in an electrode catalyst bed, and drying, it calcinated at the temperature of 360 [°C] eventually, and press forming was performed at the room temperature 20 [ about ] [°C] after that.

[0042] By this approach, the electrode catalyst bed of the air pole of the weight (basis weight) [mg/cm<sup>2</sup>] 15.0 of catalyst powder / PTFE=60/40, and the electrode catalyst bed per unit area was produced by the weight ratio. By the same approach, platinum produced the catalyst bed of the fuel electrode of catalyst

powder / PTFE=60/40, basis weight 6.0 [mg/cm<sup>2</sup>], and porosity 65 [%] at the weight ratio using the catalyst powder and PTFE of 10 [%] and carbon \*\*\*\* (heat treatment carbon) [%] 90 by the weight ratio. When fabricating the electrode catalyst bed of an air pole, the press pressure P was changed, the rate C of a volume ratio of carbon \*\*\*\* in an electrode catalyst bed was changed, and the porosity epsilon of an electrode catalyst object and thickness L were measured at this time. The result is shown in drawing 1 and drawing 2. Moreover, the electrical resistivity rho and the electric resistance Rc of an electrode catalyst bed were measured. The result is shown in drawing 3.

[0043] According to drawing 1, the rate C of a volume ratio of carbon \*\*\*\* of an electrode catalyst bed is changing with the magnitude of the press pressure P. The rate C of a volume ratio of carbon \*\*\*\* is large, so that the press pressure P is large. Moreover, the porosity epsilon of an electrode catalyst bed and thickness L are small as the rate C of a volume ratio of carbon \*\*\*\* of an electrode catalyst bed becomes large according to drawing 2. Although the smaller one of thickness L of an electrode catalyst bed is desirable from the point of miniaturization of a cel, it is in the inclination for the rate C of a volume ratio of carbon \*\*\*\* to be saturated above 10-15 [%].

[0044] Moreover, the electrical resistivity rho and the electric resistance Rc of an electrode catalyst bed are small as the rate C of a volume ratio of carbon \*\*\*\* of an electrode catalyst bed becomes large similarly according to drawing 3. Although the smaller one of electric resistance Rc is desirable [ electrical resistivity rho ] in order for the smaller one to make small desirably the voltage drop IR by the above-mentioned cel internal resistance R in order to equalize the current distribution inside a cel and to control joule loss small, it is in the inclination for the rate C of a volume ratio of carbon \*\*\*\* to be saturated above 10-15 [%]. As mentioned above, there is effectiveness which can rationalize the magnitude of thickness [ of an electrode catalyst bed ] L, electrical resistivity rho, and electric resistance Rc by managing the rate C of a volume ratio of carbon \*\*\*\* of an electrode catalyst bed in the range more than 10 [%] (preferably 15 [%]).

[0045] Next, carbon paper was joined to the electrode catalyst bed of a fuel electrode and an air pole, and it assembled in the cel as a fuel electrode and an electrode of an air pole respectively. The separator plate of a couple was arranged on the porosity carbon plate for electrolyte storage with a rib and pan which have the above-mentioned fuel electrode and the electrode of an air pole on both sides of the matrix of thickness 100 [um], and have the fuel passage and air passage of a couple on the outside on the outside, and the cel was assembled. The phosphoric acid of about 40 [%] of the hole volume was sunk into 100 [%], electrode, and porosity carbon plate of the hole volume at the matrix. that to which the rate C of a volume ratio of carbon \*\*\*\* of an electrode catalyst bed was variously looked like [ that ], and was changed was used for the air pole. After the rate of gas utilization supplied the cel at temperature 200 [°C], supplied a fuel (H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=80:20) and air by 80 [%] and 60 [%], respectively, operating and stabilizing the property, the voltage drop IRc of the electrode catalyst bed of the O<sub>2</sub> gain \*\*Eo<sub>2</sub> and the air pole of the index of the cel electrical potential difference E and the gaseous diffusion nature of an air pole was measured. All carried out current density I by 300 [mA/cm<sup>2</sup>]. The result is shown in drawing 4 and drawing 5.

[0046] According to drawing 4, the voltage drop IRc of the electrode catalyst bed of an air pole becomes small, and is in the inclination for the rate C of a volume ratio of carbon \*\*\*\* to be saturated above 10-15 [%] as the rate C of a volume ratio of carbon \*\*\*\* of the electrode catalyst bed of an air pole becomes large. Moreover, O<sub>2</sub> gain \*\*Eo<sub>2</sub> of the gaseous diffusion nature index of the air pole at the time of cel operation becomes large, and it is in the inclination for the rate C of a volume ratio of carbon \*\*\*\* of the electrode catalyst bed of an air pole to increase rapidly above 20-25 [%] as the rate C of a volume ratio of carbon \*\*\*\* of the electrode catalyst bed of an air pole becomes large. As mentioned above, as for the rate C of a volume ratio of carbon \*\*\*\* of the electrode catalyst bed of an air pole, drawing 4 shows that 10-25 [%] (preferably 15-20 [%]) become a temporary rule of thumb as desirable range.

[0047] It is drawing 5 which investigated the above relation synthetically. According to drawing 5, the voltage drop IRc of the electrode catalyst bed of an air pole and the sum of O<sub>2</sub> gain \*\*Eo<sub>2</sub> of a cel are [ the rate C of a volume ratio of carbon \*\*\*\* of the electrode catalyst bed of an air pole ] small by 10-20 [%]. The rate C of a volume ratio of carbon \*\*\*\* serves as a small value of 120[mV] order \*\*, and is especially desirable at 15-20 [%]. Corresponding to these, the cel electrical potential difference E is [ the rate C of a volume ratio of carbon \*\*\*\* of the electrode catalyst bed of an air pole ] high by 10-25 [%]. The rate C of a volume ratio of carbon \*\*\*\* serves as a high value before and behind 650 [mV], and is especially desirable at 15-20 [%]. Moreover, in this range, \*\*E/\*\*C is small and the cel electrical potential difference E has stopped easily being influenced of the rate C of a volume ratio of carbon \*\*\*\*.

[0048] for example, in fertilizing the cel of a phosphoric-acid form fuel cell If the rate C of a volume ratio of carbon \*\*\*\* of the electrode catalyst bed of an air pole is controlled to become the range of 10-25 [%]

(preferably 10-20 [%]) The voltage drop  $IR_c$  of the electrode catalyst bed of an air pole and the sum of cell  $O_2$  gain  $**E_{O_2}$  are small, and it is effective in the cell electrical potential difference  $E$  being high, and that in which an electrical potential difference moreover cannot receive effect of the rate  $C$  of a volume ratio of carbon  $****$  easily being obtained corresponding to it.

[0049] The electrode catalyst bed was produced by the same approach as the example 2. example 1. The ash content to which, as for catalyst powder, 20 [%] and carbon  $****$  use [ platinum ] 72 [%] and nickel as a principal component by the weight ratio used the thing of 8 [%]. Carbon  $****$  used heat treatment carbon. Catalyst powder / PTFE=60/40, and the electrode catalyst bed of the fuel electrode of basis weight 6.0 [mg/cm<sup>2</sup>] were produced by the weight ratio, and catalyst powder / PTFE=60/40, and the electrode catalyst bed of the air pole of basis weight 15.0 [mg/cm<sup>2</sup>] were produced by the weight ratio. When fabricating the electrode catalyst bed of these fuel electrodes and an air pole, press  $**P$  was changed, porosity epsilon was changed, and the rate  $C$  of a volume ratio and electrical resistivity  $\rho$  of carbon  $****$  at this time were measured. The result is shown in drawing 6 and drawing 7.

[0050] In this example 2, since the presentation of the electrode catalyst bed of a fuel electrode and an air pole was the same, as for the rate  $C$  of a volume ratio and electrical resistivity  $\rho$  of carbon  $****$  of an air pole, the fuel electrode became the same value. [ of an electrode catalyst bed ] Moreover, according to drawing 6, porosity epsilon is small, so that the press pressure  $P$  from which the porosity epsilon of an electrode catalyst bed is changing with the magnitude of the press pressure  $P$  is large. Furthermore, according to drawing 7, the rate  $C$  of a volume ratio of carbon  $****$  of an electrode catalyst bed becomes small, and the electrical resistivity  $\rho$  of an electrode catalyst bed is large as the porosity epsilon of the electrode catalyst bed of a fuel electrode and an air pole becomes large. Reversely, the electrical resistivity  $\rho$  of an electrode catalyst bed has the porosity epsilon of an electrode catalyst bed in the inclination which becomes small and is saturated with 75-below 80 [%]. Moreover, 10-more than 15 [%] have been the rate  $C$  of a volume ratio of carbon  $****$  of the electrode catalyst bed at this time.

[0051] Carbon paper was joined to the electrode catalyst bed of the above-mentioned fuel electrode and an air pole, and it considered as the fuel electrode and the electrode of an air pole respectively. The cell was assembled for these fuel electrodes and the electrode of an air pole on the same conditions as an example 1, and the cell was operated. After operating by 200 [ $**$ ] and stabilizing the property, current density  $I$  evaluated gaseous diffusion nature by the condition of 300 [mA/cm<sup>2</sup>].  $H_2$  gain  $**E_{H_2}$  which is the index of the gaseous diffusion nature of a fuel electrode, and  $O_2$  gain  $**E_{O_2}$  which is the index of the gaseous diffusion nature of an air pole were measured. The result is shown in drawing 8 and drawing 9, respectively.

[0052] Drawing 8 is a thing at the time of changing the porosity epsilon of the electrode catalyst bed of a fuel electrode by considering the porosity epsilon of the electrode catalyst bed of an air pole as 65 [%] regularity.  $H_2$  gain  $**E_{H_2}$  of a cell is small, and there is an inclination for the porosity epsilon of the electrode catalyst bed of a fuel electrode to be saturated above 50-55 [%] as the porosity epsilon of the electrode catalyst bed of a fuel electrode becomes large. Moreover, the rate  $C$  of a volume ratio of carbon  $****$  of the electrode catalyst bed of the fuel electrode at this time serves as 20-25 [%] extent.

[0053] As fixed in the porosity epsilon of the electrode catalyst bed of a fuel electrode at 65 [%], drawing 9 is a thing at the time of changing the porosity epsilon of the electrode catalyst bed of an air pole similarly.  $O_2$  gain  $**E_{O_2}$  of a cell is small, and it is in the inclination for the porosity epsilon of the electrode catalyst bed of an air pole to be saturated above 50-55 [%] as the porosity epsilon of the electrode catalyst bed of an air pole becomes large. Moreover, the rate  $C$  of a volume ratio of carbon  $****$  of the electrode catalyst bed of the air pole at this time serves as 20-25 [%] extent.

[0054] As mentioned above, the following thing can be said from drawing 7 - drawing 9. That is, the porosity epsilon of the electrode catalyst bed of a fuel electrode and an air pole becomes [ the electric resistance  $\rho$  of an electrode catalyst bed ] small and is desirable at 75-below 80 [%] (the rate  $C$  of a volume ratio of carbon  $****$  more than 10 - 15[%] extent). Moreover, the porosity epsilon of the electrode catalyst bed of a fuel electrode becomes [  $H_2$  gain  $**E_{H_2}$  of a cell ] small above 50-55 [%] (the rate  $C$  of a volume ratio of carbon  $****$  below 20 - 25[%] extent) and is desirable. Furthermore, the porosity epsilon of the electrode catalyst bed of an air pole becomes [  $O_2$  gain  $**E_{O_2}$  of a cell ] small above 50-55 [%] (the rate  $C$  of a volume ratio of carbon  $****$  below 20 - 25[%] extent) and is desirable.

[0055] therefore, the porosity epsilon of the electrode catalyst bed of a fuel electrode and an air pole -- 50-80 [%] (preferably 60-70 [%] extent) -- and By setting the rate  $C$  of a volume ratio of carbon  $****$  of the electrode catalyst bed of a fuel electrode and an air pole to 10-25 [%] (preferably 15-20 [%] extent) What has a voltage drop small the electrical resistivity  $\rho$  of an electrode catalyst bed and small by electric



resistance is obtained, the small thing of  $H_2$  gain  $**Eo_2$  of a cel is obtained further, the internal loss of a cel becomes small, and it is effective in what has a high cel electrical potential difference being obtained.

[0056] The electrode catalyst bed was created by the approach like the example 3. example 1. That is, the presentation of the catalyst powder of a raw material used the following by the weight ratio. Carbon black \*\*\*\* used heat treatment carbon. Ash content is a metal which uses nickel as a principal component. Sample A is platinum 10 [%], carbon \*\*\*\* 86 [%], and ash content. 4 [%] and Sample B are platinum 20 [%], carbon \*\*\*\* 72 [%], and ash content. In 8 [%] and Sample C, platinum 30 [%], carbon \*\*\*\* 58 [%], ash content 12 [%], and Sample D contain platinum 40 [%], carbon \*\*\*\* 44 [%], and ash content 16 [%]. Catalyst powder / PTFE=60/40, and the electrode catalyst bed of the air pole of basis weight 15.0 [mg/cm<sup>2</sup>] were created by the weight ratio. These electrode catalyst beds changed porosity epsilon, and measured the rate C of a volume ratio and electrical resistivity rho of carbon \*\*\*\* of an electrode catalyst bed at this time. The result is shown in drawing 10  $R > 0$  and drawing 11.

[0057] According to drawing 10, the electrical resistivity rho of an electrode catalyst bed is large, and, as for the extent, what has the larger platinum concentration of the catalyst powder of a raw material is more remarkable as the porosity epsilon of the electric catalyst bed of an air pole becomes large. On the other hand, according to drawing 11, the electrical resistivity rho of an electrode catalyst bed is small as the rate C of a volume ratio of carbon \*\*\*\* of the electrode catalyst bed of an air pole becomes large, but the effect of the platinum concentration of the catalyst powder of a raw material can be expressed with the curve of one profile, without hardly winning popularity. There are electric resistance of an electrode catalyst bed and effectiveness that it becomes easy to estimate the voltage drop by the electric resistance of an electrode further, by considering the effect of the electrical resistivity rho to the rate C of a volume ratio of carbon \*\*\*\* of the display form by this drawing 11, i.e., an electrode catalyst bed.

[0058] Carbon paper was joined to the electrode catalyst bed of these air poles, and it considered as the electrode of an air pole. Furthermore, the cel was assembled on the same conditions as an example 1 using the fuel electrode and the above-mentioned air pole which were produced in the example 1, and the cel was operated. After operating by 200 [\*\*] and stabilizing the property, current density I evaluated gaseous diffusion nature by the condition of 300 [mA/cm<sup>2</sup>].  $O_2$  gain  $**Eo_2$  which is the index of the gaseous diffusion nature of an air pole was measured. The result is shown in drawing 12. According to drawing 12,  $O_2$  gain  $**Eo_2$  of a cel is small as the porosity epsilon of the electrode catalyst bed of an air pole becomes large, but it is seldom influenced of the platinum concentration of the catalyst powder of a raw material, but is distributed around the curve of one profile.

[0059] Therefore, electrical resistivity rho can be made small by drawing 11 by choosing the rate C of a volume ratio of carbon \*\*\*\* of an electrode catalyst bed more than 10 [%] (preferably more than 15 [%]).  $O_2$  gain  $**Eo_2$  of a cel can be made small by choosing the porosity epsilon of an electrode catalyst bed from drawing 12 more than 50 [%] (preferably more than 60 [%]). Furthermore, the synergistic effect which can both make small both electrical resistivity rho and the cel of  $O_2$  gain  $**Eo_2$  is acquired by combining both.

[0060] The electrode catalyst bed was produced by the same approach as the example 4. example 1. The ash content to which, as for catalyst powder, 20 [%] and carbon support use [ platinum ] 72 [%] and nickel as a principal component by the weight ratio used the thing of 8 [%]. Carbon support used heat treatment carbon. It was made to change to catalyst powder / PTFE=100 / 0 - 40/60 by the weight ratio, and the 1.8 [mg/cm<sup>2</sup>] porosity epsilon produced [ the amount of platinum ] the electrode catalyst bed of the air pole of 65 [%]. In the case of catalyst powder / PTFE=60/40, the basis weight of an electrode catalyst bed is 15 [mg/cm<sup>2</sup>]. The rate C of a volume ratio of the carbon support of this electrode catalyst bed, thickness L, electrical resistivity rho, and electric resistance  $R_c$  were measured. The result is shown in drawing 13 and drawing 14.

[0061] According to drawing 13, the rate C of a volume ratio of carbon support becomes small, and thickness L of an electrode catalyst bed is large reversely as the PTFE content [%] (weight ratio) of the electrode catalyst bed of an air pole becomes large. Moreover, when PTFE content is 20-60 [%] extent, the rate C of a volume ratio of carbon support has 10-25 [%] extent. According to drawing 14, the electrical resistivity rho and the electric resistance  $R_c$  of an electrode catalyst bed are small, and it is in the inclination for the rate C of a volume ratio of carbon support to be more than 15 - 20[%] extent, and to be saturated as the rate C of a volume ratio of the carbon support of the electrode catalyst bed of an air pole becomes large. Carbon paper was joined to the electrode catalyst bed of these air poles, and it considered as the electrode of an air pole.

[0062] Furthermore, the cel was assembled on the same conditions as an example 1 using the fuel electrode and the above-mentioned air pole which were produced in the example 1, and the cel was operated. It operated by 200 [\*\*], and after the property was stabilized, current density I measured the voltage drop  $IR_c$

of O<sub>2</sub> gain  $\Delta E_{O_2}$  which is the index of the cell electrical potential difference  $E$  and the gaseous diffusion nature of an air pole, and the electrode catalyst bed of an air pole in the condition of 300 [mA/cm<sup>2</sup>]. The result is shown in drawing 15 and drawing 16. According to drawing 15, the voltage drop  $IR_c$  of the electrode catalyst bed of an air pole becomes small, and is in the inclination for the rate  $C$  of a volume ratio of carbon support to be more than 10 - 15 [%] extent, and to be saturated as the rate  $C$  of a volume ratio of the carbon support of the electrode catalyst bed of an air pole becomes large. Moreover, O<sub>2</sub> gain  $\Delta E_{O_2}$  of the gaseous diffusion nature index of the air pole at the time of cell operation becomes large, and it is in the inclination for the rate  $C$  of a volume ratio of the carbon support of the electrode catalyst bed of an air pole to be more than 20 - 25 [%] extent, and to increase rapidly as the rate  $C$  of a volume ratio of the carbon support of the electrode catalyst bed of an air pole becomes large.

[0063] As mentioned above, from drawing 15, the rate  $C$  of a volume ratio of the carbon support of the electrode catalyst bed of an air pole is understood are [ 10-25 [%] ] extent and that 15-20 [%] extent is preferably desirable. It is drawing 16 which investigated the above relation synthetically. According to drawing 16, the voltage drop  $IR_c$  of the electrode catalyst bed of an air pole and the sum of O<sub>2</sub> gain  $\Delta E_{O_2}$  of a cell are [ the rate  $C$  of a volume ratio of the carbon support of the electrode catalyst bed of an air pole ] small with 10-25 [%] extent. The rate  $C$  of a volume ratio of carbon support serves as a small value before and behind 110 [mv] in 15-20 [%] extent, and is especially desirable. Corresponding to the above, the cell electrical potential difference is [ the rate  $C$  of a volume ratio of the carbon support of the electrode catalyst bed of an air pole ] high with 10-25 [%] extent. The rate  $C$  of a volume ratio of carbon support serves as a high value before and behind 650 [mv] in 15-20 [%] extent, and is especially desirable.

[0064] Therefore, by managing the rate  $C$  of a volume ratio of the carbon support of the electrode catalyst bed of an air pole in the range of 10-25 [%] extent (preferably 15-20 [%] extent), it is small in the voltage drop  $IR_c$  of the electrode catalyst bed of an air pole, and the sum of O<sub>2</sub> gain  $\Delta E_{O_2}$  of a cell, and effective in the ability to make the cell electrical potential difference  $E$  high corresponding to it. By managing the PTFE content (weight ratio) of the electrode catalyst bed of an air pole in the range of 20-60 [%] extent (preferably 30-50 [%] extent), the rate  $C$  of a volume ratio of carbon support is managed by drawing 13 in the range of 10-25 [%] extent (preferably 15-20 [%] extent), and, specifically, the above-mentioned effectiveness is acquired.

[0065] for example, in fertilizing the cell of a phosphoric acid fuel cell If the PTFE content of an electrode catalyst bed is controlled to become the range of 10-25 [%] extent (preferably 15-20 [%] extent) about the rate  $C$  of a volume ratio of the carbon support of the electrode catalyst bed of an air pole The cell manufactured even if PTFE content had some fluctuation at the time of electrode catalyst bed production is effective in a cell electrical potential difference being high and moreover the small thing of variation being obtained.

[0066] The electrode catalyst bed was produced by the same approach as the example 5. example 1. The ash content to which, as for catalyst powder, 20 [%] and carbon support use [ platinum ] 72 [%] and nickel as a principal component by the weight ratio used the thing of 8 [%]. Carbon support used heat treatment carbon. The rate  $C$  of a volume ratio of carbon support produced [ porosity epsilon ] the electrode catalyst bed of the air pole of 19.3 [%] by 65 [%] by the weight ratio catalyst powder / PTFE=60/40. Thickness  $L$  of an electrode catalyst bed was changed to 50-400 [ $\mu$ m], and was produced. Carbon paper was joined to the electrode catalyst bed of these air poles, and it considered as the electrode of an air pole. The cell was assembled on the same conditions as an example 1 using the fuel electrode and the above-mentioned air pole which were furthermore produced in the example 1, and the cell was operated. After operating by 200 [\*\*] and stabilizing the property, current density  $I$  measured the voltage drop  $IR_c$  of O<sub>2</sub> gain  $\Delta E_{O_2}$  which is the index of the cell electrical potential difference  $E$  and the gaseous diffusion nature of an air pole, and the electrode catalyst bed of an air pole in the condition of 300 [mA/cm<sup>2</sup>]. The result is shown in drawing 17 and drawing 18.

[0067] In order to raise a cell electrical potential difference, the approach to which carry out thickness of an electrode catalyst bed thickly, and the amount of platinum is made to increase is learned conventionally. Drawing 17 and drawing 18 correspond to it. According to drawing 17, in proportion to thickness  $L$  of the electrode catalyst bed of an air pole, the voltage drop  $IR_c$  of the electrode catalyst bed of an air pole is large. On the other hand, as for O<sub>2</sub> gain  $\Delta E_{O_2}$  of a cell, thickness  $L$  of an electrode catalyst bed is increasing rapidly above 300-350 [ $\mu$ m]. It is drawing 18 which investigated the above relation synthetically. According to drawing 18, the voltage drop  $IR_c$  of the electrode catalyst bed of an air pole and the sum of O<sub>2</sub> gain  $\Delta E_{O_2}$  of a cell are increasing [ thickness  $L$  of the electrode catalyst bed of an air pole ] rapidly above 300-350 [ $\mu$ m]. Although it expects to thicken thickness of the electrode catalyst bed of an air pole,

and to make a cel electrical potential difference high, the cel electrical potential difference is high for the above-mentioned reason in the range whose thickness L of the electrode catalyst bed of an air pole is 100-350 [ $\mu\text{m}$ ] extent. Especially, in the range which is 150-300 [ $\mu\text{m}$ ] extent, thickness L of the electrode catalyst bed of an air pole is a high value before and behind 650 [mv], and is desirable.

[0068] Therefore, by controlling thickness L of the electrode catalyst bed of an air pole in the range of 100-350 [ $\mu\text{m}$ ] extent (preferably 150-300 [ $\mu\text{m}$ ] extent), the thing of a high cel electrical potential difference is obtained, and the effectiveness of this invention can be heightened more. Moreover, by rationalizing the required amount of catalysts of the electrode catalyst bed of an air pole, futility is lost to the activity of a catalyst and it is effective in the ability to contribute to the cost reduction of a cel.

[0069] The electrode catalyst bed was produced by the same approach as the example 6. example 1. The ash content to which, as for catalyst powder, 20 [%] and carbon support use [ platinum ] 72 [%] and nickel as a principal component by the weight ratio used the thing of 8 [%]. Carbon support used heat treatment carbon. The rate C of a volume ratio of 65 [%] and carbon support produced [ catalyst powder / PTFE=60/40, basis weight 15.0 [ $\text{mg}/\text{cm}^2$ ], and porosity epsilon ] the electrode catalyst bed of the air pole of 19.3 [%] by the weight ratio. Carbon paper was joined to the electrode catalyst bed of this air pole, and it considered as the electrode of an air pole. Similarly, the rate C of a volume ratio of 65 [%] and carbon support produced [ catalyst powder / PTFE=60/40, and porosity epsilon ] the electrode catalyst bed of the fuel electrode of 19.3 [%] by the weight ratio. Thickness L of an electrode catalyst bed was changed to 30-350 [ $\mu\text{m}$ ], and was produced. Carbon paper was joined to the electrode catalyst bed of these fuel electrodes, and it considered as the electrode of a fuel electrode.

[0070] Furthermore, the cel was assembled on the same conditions as an example 1 using the above-mentioned fuel electrode and the air pole, and the cel was operated. After operating by 200 [\*\*] and stabilizing the property, current density I measured the voltage drop  $\text{IRc}$  of  $\text{H}_2$  gain  $\Delta\text{EH}_2$  which is the index of the gaseous diffusion nature of a fuel electrode, and the electrode catalyst bed of a fuel electrode in the condition of 300 [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]. The result is shown in drawing 19 and drawing 20. In order to raise a cel electrical potential difference, the approach to which carry out thickness of an electrode catalyst bed thickly, and the amount of platinum is made to increase is learned conventionally. Drawing 19 and drawing 20 correspond to it. According to drawing 19, in proportion to thickness L of the electrode catalyst bed of a fuel electrode, the voltage drop  $\text{IRc}$  of the electrode catalyst bed of a fuel electrode is large. On the other hand, as for  $\text{H}_2$  gain  $\Delta\text{EH}_2$  of a cel, thickness L of an electrode catalyst bed is increasing rapidly above 200-250 [ $\mu\text{m}$ ].

[0071] It is drawing 20 which investigated the above relation synthetically. According to drawing 20, the voltage drop  $\text{IRc}$  of the electrode catalyst bed of a fuel electrode and the sum of  $\text{H}_2$  gain  $\Delta\text{EH}_2$  of a cel are increasing [ thickness L of the electrode catalyst bed of a fuel electrode ] rapidly above 200-250 [ $\mu\text{m}$ ]. Although it expects to thicken thickness of the electrode catalyst bed of a fuel electrode, and to make a cel electrical potential difference high, the cel electrical potential difference is high for the above-mentioned reason in the range whose thickness L of the electrode catalyst bed of a fuel electrode is 50-250 [ $\mu\text{m}$ ] extent. Especially, in the range which is 100-200 [ $\mu\text{m}$ ] extent, thickness L of the electrode catalyst bed of a fuel electrode is a high value before and behind 650 [mv], and is desirable. Therefore, by controlling thickness L of the electrode catalyst bed of a fuel electrode in the range of 50-250 [ $\mu\text{m}$ ] extent (preferably 100-200 [ $\mu\text{m}$ ] extent), the thing of a high cel electrical potential difference is obtained, and the effectiveness of this invention can be heightened more. Moreover, by rationalizing the required amount of catalysts of the electrode catalyst bed of a fuel electrode, futility is lost to the activity of a catalyst and it is effective in the ability to contribute to the cost reduction of a cel.

[0072] Seven sorts of electrode catalyst beds were produced by the same approach as the example 7. example 1. The catalyst powder of a raw material used the following by the weight ratio of a presentation. Platinum concentration is 5-50 [%]. Carbon support used heat treatment carbon. Ash content is a metal which uses nickel as a principal component. Sample E is platinum. 5 [%], the carbon support 93 [%], ash content 2 [%], Sample F is platinum 10 [%], the carbon support 86 [%], and ash content. 4 [%], Sample G is platinum 15 [%], the carbon support 79 [%], and ash content. 6 [%], Sample H is platinum 20 [%], the carbon support 72 [%], and ash content. 8 [%], In platinum 30 [%], the carbon support 58 [%], ash content 12 [%], and Sample J, platinum 40 [%], the carbon support 44 [%], ash content 16 [%], and Sample K contain [ Sample I ] platinum 50 [%], the carbon support 30 [%], and ash content 20 [%].

[0073] Catalyst powder / PTFE=60/40, and the electrode catalyst bed of the air pole of basis weight 15.0 [ $\text{mg}/\text{cm}^2$ ] were produced by the weight ratio. These electrode catalyst beds changed porosity epsilon, and measured the electrical resistivity  $\rho$  and the electric resistance  $\text{Rc}$  of an electrode catalyst bed at this time.

The result is shown in drawing 21 and drawing 22. According to drawing 21, the electrical resistivity  $\rho$  of an electrode catalyst bed is large as the platinum concentration of the catalyst powder of the electrode catalyst bed of an air pole becomes large, and as for the extent, what has the larger porosity  $\epsilon$  is larger. The platinum concentration of catalyst powder is in the inclination for the electrical resistivity  $\rho$  of an electrode catalyst bed to increase rapidly above 40 [%].

[0074] Furthermore, the electric resistance  $R_c$  of the electrode catalyst bed of an air pole is large, and, as for the extent, what has the larger porosity  $\epsilon$  is larger according to drawing 22, as the platinum concentration of the catalyst powder of the electrode catalyst bed of an air pole becomes large. It is in the inclination for the platinum concentration of catalyst powder to be more than 30 - 40 [%] extent, and for the electric resistance  $R_c$  of an electrode catalyst bed to increase rapidly. Therefore, since the electrical resistivity  $\rho$  and the electric resistance  $R_c$  of an electrode catalyst bed can be made small when the platinum concentration of the catalyst powder of the electrode catalyst bed of an air pole uses the thing of the range below 40 [%] extent (preferably below 30 [%] extent), the current distribution inside a cel can be equalized, joule loss can be controlled small, and the effectiveness of this invention can be heightened more.

[0075] Moreover, it is effective in the futility which uses the catalyst of the high platinum concentration beyond the need for high cost being lost, and being able to contribute to the cost reduction of a cel by rationalizing the platinum concentration of the catalyst powder of the electrode catalyst bed of an air pole. Among the electrode catalyst beds of these air poles, porosity  $\epsilon$  joined carbon paper to the thing of 65 [%], and considered as the electrode of an air pole. The cel was assembled on the same conditions as an example 1 using the fuel electrode and the above-mentioned air pole which were furthermore produced in the example 1, and the cel was operated. After operating by 200 [mA/cm<sup>2</sup>] and stabilizing the property, current density  $I$  measured the voltage drop  $IR_c$  of O<sub>2</sub> gain  $\Delta E_{O_2}$  which is the index of the cel electrical potential difference  $E$  and the gaseous diffusion nature of an air pole, and the electrode catalyst bed of an air pole in the condition of 300 [mA/cm<sup>2</sup>]. The result is shown in drawing 23 and drawing 24.

[0076] According to drawing 23, the voltage drop  $IR_c$  of the electrode catalyst bed of an air pole becomes large, and it is in the inclination for the platinum concentration of catalyst powder to be more than 30 - 40 [%] extent, and to increase rapidly as the platinum concentration of the catalyst powder of the electrode catalyst bed of an air pole becomes large. Moreover, O<sub>2</sub> gain  $\Delta E_{O_2}$  of the gaseous diffusion nature index of the air pole at the time of cel operation is large, and it is in the inclination for the platinum concentration of the catalyst powder of the electrode catalyst bed of an air pole to be more than 30 - 40 [%] extent, and to increase rapidly as the platinum concentration of the catalyst powder of the electrode catalyst bed of an air pole becomes large. The above shows that below 30 [%] is preferably desirable from drawing 23 below platinum concentration 40 [%] extent of the catalyst powder of the electrode catalyst bed of an air pole.

[0077] It is drawing 24 which investigated the above relation synthetically. According to drawing 24, the platinum concentration of the catalyst powder of the electrode catalyst bed of an air pole is more than 30 - 40 [%] extent, and the voltage drop  $IR_c$  of the electrode catalyst bed of an air pole and the sum of O<sub>2</sub> gain  $\Delta E_{O_2}$  of a cel are increasing rapidly. Corresponding to the above, the platinum concentration of the catalyst powder of the electrode catalyst bed of an air pole is below 30 - 40 [%] extent, and the cel electrical potential difference is high. Below with 10 [%] extent, since there are few amounts of platinum in an electrode catalyst bed, as for the cel electrical potential difference, the platinum concentration of catalyst powder is low. Although it expects to enlarge platinum concentration of the catalyst powder of the electrode catalyst bed of an air pole, and to make a cel electrical potential difference high, the cel electrical potential difference is high for the above-mentioned reason in the range whose platinum concentration of the catalyst powder of the electrode catalyst bed of an air pole is 10-40 [%] extent. Especially, in the range which is 15-30 [%] extent, the platinum concentration of the catalyst powder of the electrode catalyst bed of an air pole serves as a high value before and behind 650 [mv], and is desirable.

[0078] Therefore, by making platinum concentration of the catalyst powder of the electrode catalyst bed of an air pole into the range of 10-40 [%] extent (preferably 15-30 [%] extent), the thing of a high cel electrical potential difference is obtained, and the effectiveness of this invention can be heightened more. Moreover, by rationalizing the platinum concentration of the catalyst powder of the electrode catalyst bed of an air pole, the futility which uses the catalyst of the high platinum concentration beyond the need for high cost is lost, and it is effective in the ability to contribute to the cost reduction of a cel.

[0079] The electrode catalyst bed was produced by the same approach as the example 8. example 1. The ash content to which, as for catalyst powder, 20 [%] and carbon support use [platinum] 72 [%] and nickel as a principal component by the weight ratio used the thing of 8 [%]. Carbon support used heat treatment carbon.

It was made to change to catalyst powder / PTFE=100 / 0 - 10/90 by the weight ratio, and the amount of platinum produced the electrode catalyst bed of the air pole of 1.8 [mg/cm<sup>2</sup>]. In the case of catalyst powder / PTFE=60/40, the basis weight of an electrode catalyst bed is 15 [mg/cm<sup>2</sup>], and when porosity epsilon is 65 [%], the rate of a volume ratio of carbon support is 19.3 [%]. These electrode catalyst beds changed porosity epsilon, and measured the electrical resistivity rho of the electrode catalyst bed at this time, and thickness L of an electrode catalyst bed. The result is shown in drawing 25 - drawing 30.

[0080] According to drawing 25, the electrical resistivity rho of an electrode catalyst bed is large, and, as for the extent, what has the larger porosity epsilon is larger as the PTFE content of the electrode catalyst bed of an air pole becomes large. It is in the inclination for the PTFE content of an electrode catalyst bed to be more than 50 - 60[%] extent, and for the electrical resistivity rho of an electrode catalyst bed to increase rapidly. Moreover, thickness L of an electrode catalyst bed is large, and, as for the extent, what has the larger porosity epsilon is larger as the PTFE content of the electrode catalyst bed of an air pole becomes large according to drawing 26. It is in the inclination for the PTFE content of an electrode catalyst bed to be more than 50 - 60[%] extent, and for thickness L of an electrode catalyst bed to increase rapidly.

[0081] Furthermore, the electric resistance Rc of an electrode catalyst bed is large, and, as for the extent, what has the larger porosity epsilon is larger according to drawing 27, as the PTFE content of the electrode catalyst bed of an air pole becomes large. It is in the inclination for the PTFE content of an electrode catalyst bed to be more than 50 - 60[%] extent, and for the electric resistance Rc of an electrode catalyst bed to increase rapidly remarkably. The electrical resistivity rho of an electrode catalyst bed, thickness [ of an electrode catalyst bed ] L, and the electric resistance Rc of an electrode catalyst bed are large, and a larger thing has [ the extent ] the PTFE content of an electrode catalyst bed larger according to drawing 28 - drawing 30, as the porosity epsilon of the electrode catalyst bed of an air pole becomes large. It is in the inclination for the porosity epsilon of an electrode catalyst bed to be more than 70 - 75[%] extent, and for the electrical resistivity rho of an electrode catalyst bed, thickness [ of an electrode catalyst bed ] L, and the electric resistance Rc of an electrode catalyst bed to increase rapidly.

[0082] Therefore, since electrical resistivity rho of an electrode catalyst bed can be made small by making PTFE content of the electrode catalyst bed of an air pole below into 60[%] extent (preferably 50 [%] extent), and making porosity epsilon below into 70[%] extent, the current distribution inside a cel can be equalized, joule loss can be controlled small, and the effectiveness of this invention can be heightened more. Moreover, it is effective in the ability to make thickness L of an electrode catalyst bed thin, and contribute to miniaturization of a cel and a fuel cell stack by making PTFE content of the electrode catalyst bed of an air pole below into 60[%] extent (preferably 50 [%] extent), and making porosity epsilon below into 70[%] extent.

[0083] Furthermore, there is effectiveness which can make small the electric resistance Rc of an electrode catalyst bed and its voltage drop IRC by making PTFE content of the electrode catalyst bed of an air pole below into 60[%] extent (preferably 50 [%] extent), and making porosity epsilon below into 70[%] extent. In addition, about the lower limit of the PTFE content of the electrode catalyst bed of an air pole, more than 20 [%] extent (preferably 30 [%] extent) is more desirable than drawing 13 of an example 4 - drawing 16 R> 6. Moreover, although PTFE was described as an example of a fluororesin, even if fluororesins are a tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer, a tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer, etc., of course, the same effectiveness is done so.

[0084] Eight sorts of electrode catalyst beds were produced by the same approach as the example 9. example 1. The following were used for the catalyst powder of a raw material by the weight ratio of a presentation. It is the metal which platinum concentration uses nickel to 20 [%], and uses ash content as a principal component, and carbon support used heat treatment carbon. Sample L is platinum 20 [%], the carbon support 80 [%], and ash content. 0 [%], Sample M is platinum 20 [%], the carbon support 76 [%], and ash content. 4 [%], Sample N is platinum 20 [%], the carbon support 72 [%], and ash content. 8 [%], Sample O Platinum 20 [%], the carbon support 68 [%], ash content 12 [%], Sample P Platinum 20 [%], the carbon support 64 [%], ash content 16 [%], In platinum 20 [%], the carbon support 60 [%], ash content 20 [%], and Sample R, platinum 20 [%], the carbon support 56 [%], ash content 24 [%], and Sample S contain [ Sample Q ] platinum 20 [%], the carbon support 52 [%], and ash content 28 [%].

[0085] The electrode catalyst bed of the air pole of catalyst powder / PTFE=60/40, basis weight 15.0 [mg/cm<sup>2</sup>], and the amount 1.8 of platinum [mg/cm<sup>2</sup>] was produced by the weight ratio. These electrode catalyst beds changed porosity epsilon, and measured the electrical resistivity rho and the electric resistance Rc of an electrode catalyst bed at this time. The result is shown in drawing 31 and drawing 32. According to drawing 31, the electrical resistivity rho of an electrode catalyst bed is large, and, as for the extent, what

has the larger porosity epsilon is larger as the ash content content of the electrode catalyst bed of an air pole becomes large. It is in the inclination for the ash content content of an electrode catalyst bed to be more than 10 - 15[%] extent, and for the electrical resistivity rho of an electrode catalyst bed to increase rapidly. Moreover, the electric resistance Rc of an electrode catalyst bed is large, and, as for the extent, what has the larger porosity epsilon is larger according to drawing 32, as the ash content content of the electrode catalyst bed of an air pole becomes large. It is in the inclination for the ash content content of an electrode catalyst bed to be more than 10 - 15[%] extent, and for the electric resistance Rc of an electrode catalyst bed to increase rapidly.

[0086] Therefore, since electrical resistivity rho of an electrode catalyst bed can be made small by making ash content content of the electrode catalyst bed of an air pole below into 15[%] extent (preferably 10 [%] extent), the current distribution inside a cel can be equalized, joule loss can be controlled small, and the effectiveness of this invention can be heightened more. Moreover, there are the electric resistance Rc of an electrode catalyst bed and effectiveness which can make small further the voltage drop IRc of an electrode catalyst bed by making ash content content of the electrode catalyst bed of an air pole below into 15[%] extent (preferably 10 [%] extent). In addition, although this example described the case of nickel as ash content, even if ash content is chromium, iron, cobalt, copper, and those alloys, of course, it does the same effectiveness so.

[0087] For the example comparison of a comparison, the electrode catalyst bed was created with the conventional technique using the block diagram of the conventional electrode catalyst bed shown in drawing 44. the inside of the field of the slash shown in drawing 44 R> 4 -- the specification was decided to become in the center mostly. In drawing 44, the amount of platinum of 50 [%] and an electrode catalyst bed was set to 2.7 [mg/cm<sup>2</sup>], and thickness was set [ the platinum concentration (platinum support expense, weight ratio) of catalyst powder ] to 110 [μm] for the PTFE content (weight ratio) of 30 [%] and an electrode catalyst bed.

The ash content to which, as for example of comparison A. catalyst powder, 30 [%] and carbon support use [ platinum ] 58 [%] and nickel as a principal component by the weight ratio used the thing of 12 [%]. Carbon support used heat treatment carbon. The rate of a volume ratio of the produced electrode catalyst bed was as follows.

[0088]

[A table 1]

項 目	重量比 [%]	体積比率 [%]
白 金	1 5	1. 2
灰 分	6	1. 2
カーボン担体	2 9	2 6. 3
P T F E	5 0	3 7. 7
空孔 (気孔)	0	3 3. 6
合 計	1 0 0	1 0 0

[0089] Porosity epsilon was 33.6 [%] and electrical resistivity rho was 1.04 [omegacm].

As for example of comparison B. catalyst powder, platinum used that in which 30 [%] and carbon support do not contain 70 [%] and ash content by the weight ratio. Carbon support used heat treatment carbon. The rate of a volume ratio of the produced electrode catalyst bed was as follows.

[0090]

[A table 2]

項 目	重量比 [%]	体積比率 [%]
白 金	1 5	1. 2
灰 分	0	0
カーボン担体	3 5	3 1. 8
P T F E	5 0	3 7. 7
空孔 (気孔)	0	2 9. 3
合 計	1 0 0	1 0 0



[0091] Porosity epsilon was 29.3 [%] and electrical resistivity rho was 0.68 [omegacm]. The porosity epsilon of the electrode catalyst bed produced with the conventional technique irrespective of the existence of the ash content in an electrode catalyst bed in the examples A and B of a comparison as mentioned above was about 30 [%] very small. Moreover, electrical resistivity rho did not contain greatly what contains ash content in an electrode catalyst bed.

[0092] In order to compare with the example of an example 10. comparison, the electrode catalyst bed was produced by the approach of this invention. The specification was decided as follows than the result of examples 1-9. The amount of platinum of 40 [%] and an electrode catalyst bed was set to 1.8 [mg/cm<sup>2</sup>], and thickness was set [ the platinum concentration of catalyst powder ] to 185 [μm] for the PTFE content (weight ratio) of 20 [%] and an electrode catalyst bed. The ash content to which, as for catalyst powder, 20 [%] and carbon support use [ platinum ] 72 [%] and nickel as a principal component by the weight ratio used the thing of 8 [%]. Carbon support used heat treatment carbon. The rate of a volume ratio of the produced electrode catalyst bed was as follows.

[0093]

[A table 3]

項 目	重量比 [%]	体積比率 [%]
白 金	1 2. 0	0. 5
灰 分	4. 8	0. 5
カーボン担体	4 3. 2	1 9. 4
P T F E	4 0. 0	1 4. 9
空孔 (気孔)	0	6 4. 7
合 計	1 0 0	1 0 0

[0094] In this example, basis weight was [ 64.7 [%] and the electrical resistivity rho of 15.0 [mg/cm<sup>2</sup>] and porosity epsilon ] 2.07 [omegacm]. Porosity epsilon had become twice [ about ] although the thing of this example had large electrical resistivity rho a little as compared with the example of a comparison. Carbon paper was joined to the electrode catalyst bed of the air pole of this example and the example A of a comparison, and it considered as the electrode of an air pole. Furthermore, the cel was assembled on the same conditions as an example 1 using the fuel electrode and the two above-mentioned sorts of air poles which were produced in the example 1, and the cel was operated. The phosphoric acid was applied to the electrode catalyst bed of the two above-mentioned sorts of air poles, and the electrode catalyst bed of a fuel electrode before the assembly of a cel. The phosphoric acid applied the amount which occupies about 40 [%] of the hole volume of each electrode catalyst bed. Concentration applied about 100 [%] and, as for the phosphoric acid, temperature applied the thing of about 120 [°C].

[0095] To the electrode catalyst bed of a fuel electrode, impregnation was completed by about 1 [h] after phosphoric-acid spreading. Moreover, although impregnation was completed by about 2 [h] to the electrode catalyst bed produced by this example, the electrode catalyst bed produced by the example A of a comparison took the time amount more than 20 [h] at impregnation. The electrode catalyst bed which produced this by the example A of a comparison has PTFE content as high as 50 [%], \*\*\*\*\* is [ it is strong, and porosity is as small as 33.6 [%], ] precise, and it is because a phosphoric acid could not sink in easily. On the other hand, it is because PTFE content has 40 [%] and proper \*\*\*\*\*, porosity is also 64.7 [%] and a proper value and the impregnation of a phosphoric acid completed the electrode catalyst bed produced by this example for a short time. Current density I took the after [ abbreviation 2500[h] operation ] cel voltage-current consistency property in the condition of 300 [mA/cm<sup>2</sup>] by 200 [°C]. Furthermore, current density I operated continuously in the condition of 300 [mA/cm<sup>2</sup>], and evaluated the cel electrical-potential-difference-operation-time property of two sorts of cels, and the O<sub>2</sub> gain-operation-time property. These results are shown in drawing 33 -35.

[0096] A cel voltage-current consistency property is taken drawing 33 adjusting a fuel (H<sub>2</sub>:CO = 80:20) and the rate of gas utilization of air to 80 [%] and 60 [%], respectively, and what produced the electrode catalyst bed of the air pole of a cel by the example A of a comparison has a high cel electrical potential difference by the low current consistency, and it is low with high current density. Moreover, what was produced by this example has a low cel electrical potential difference by the low current consistency, and it is high with high current density. Since a cel electrical potential difference is high by the low current consistency, or it is as low as porosity 33.6 [%], since that to which this produced the electrode catalyst bed

of the air pole of a cel by the example A of a comparison has many amounts of platinum of the electrode catalyst bed of an air pole as 2.7 [mg/cm<sup>2</sup>], and gaseous diffusion nature is bad, in high current density, the cel electrical potential difference is low. On the other hand, since its porosity is as high as 64.7 [%] although what produced the electrode catalyst bed by this example has a low cel electrical potential difference by the low current consistency, since there are few amounts of platinum of the electrode catalyst bed of an air pole as 1.8 [mg/cm<sup>2</sup>], and gaseous diffusion nature is good, in high current density, the cel electrical potential difference is high.

[0097] According to drawing 34, although what produced the electrode catalyst bed of the air pole of a cel by the example A of a comparison has a high cel electrical potential difference in early stages of operation as compared with what was produced by this example, after about 2000 [h], it is reversed, and becomes low, and the property of a subsequent cel electrical potential difference with the passage of time is getting worse. On the other hand, although what produced the electrode catalyst bed by this example has a low cel electrical potential difference a little in early stages of operation, the very stable property with the passage of time is shown after about 2000 [h]. According to drawing 35, corresponding to these, O<sub>2</sub> gain which is the index of the gaseous diffusion nature of an air pole is increasing with time what produced the electrode catalyst bed of the air pole of a cel by the example A of a comparison. What produced the electrode catalyst bed by this example on the other hand has few increments with time in O<sub>2</sub> gain which is the index of the gaseous diffusion nature of an air pole. Therefore, since the structure in an electrode catalyst bed is rationalized if the electrode catalyst bed of the air pole produced by this example is used, while a cel voltage-current consistency property becomes high, it is effective in that there are few increments with time in O<sub>2</sub> gain which is the index of the gaseous diffusion nature of an air pole.

[0098] The electrode catalyst bed was produced by the same approach as the example 11. example 1. The ash content to which, as for catalyst powder, 20 [%] and carbon support use [ platinum ] 72 [%] and nickel as a principal component by the weight ratio used the thing of 8 [%]. Carbon support used heat treatment carbon. Catalyst powder / PTFE=60/40, basis weight 15 [mg/cm<sup>2</sup>], and porosity produced the thing of about 90 [%] by the weight ratio. This electrode catalyst bed was divided five and carried out press forming. The press prepared that into which temperature is changed from 20 [\*\*] to 300 [\*\*]. The SIMM for spacers was put into the perimeter of an electrode catalyst bed, and press forming of each electrode catalyst bed was carried out on 20 and five conditions of 50,100,200,300 [\*\*] so that porosity epsilon and the rate C of a volume ratio of carbon support might become a planned value with the measurement of an electrode catalyst bed. The press pressure was adjusted in 10-100 [kgf/cm<sup>2</sup>].

[0099] for example, press temperature -- by the planar pressure of 10 [kgf/cm<sup>2</sup>] extent, the thing of 20 [\*\*] was pressurized for 5 minutes, and the thing of 100 [kgf/cm<sup>2</sup>] and 50 [\*\*] carried out [ the thing of 50 [kgf/cm<sup>2</sup>] and 100 [\*\*] / the thing of 30 [kgf/cm<sup>2</sup>] and 200 [\*\*] ] press forming of the thing of 20 [kgf/cm<sup>2</sup>] and 300 [\*\*], respectively. After checking that the porosity epsilon of the electrode catalyst bed after press forming and the rate C of a volume ratio of carbon support suit the planned value, electrical resistivity rho was measured. The result is shown in drawing 36. If press forming of the electrode catalyst bed is carried out at the temperature of 50-300 [\*\*], although the rate C of a volume ratio of carbon support is the same according to drawing 36, it is smaller than the case where press forming is carried out at the room temperature whose electrical resistivity rho of an electrode catalyst bed is 20 [\*\*] extent.

[0100] By raising press-forming temperature beyond a room temperature, this is considered because the difference has arisen in the behavior of that PTFE in an electrode catalyst bed becomes easy to flow at the time of press forming, and PTFE. As mentioned above, while being able to make low the pressure which presses an electrode catalyst bed by carrying out press forming of the electrode catalyst bed at the temperature beyond a room temperature, for example, the temperature of 50-300 [\*\*], 10-50 [kgf/cm<sup>2</sup>], the rate C of a volume ratio and porosity epsilon of carbon support can make small electrical resistivity rho of an electrode catalyst bed under certain conditions, and can heighten the effectiveness of this invention more.

[0101] The electrode catalyst bed was produced by the same approach as the example 12. example 1. The ash content to which, as for catalyst powder, 20 [%] and carbon support use [ platinum ] 72 [%] and nickel as a principal component by the weight ratio used the thing of 8 [%]. However, carbon support used two sorts, what is heat treatment carbon, and the carbon (it abbreviates to non-heat-treating carbon) which has not performed heat treatment. Catalyst powder / PTFE=60/40, basis weight 15 [mg/cm<sup>2</sup>], and porosity produced the thing of about 65 [%] by the weight ratio. Carbon paper was joined to this kind of electrode catalyst bed, and it considered as the electrode of an air pole. The cel was assembled on the same conditions as an example 1 using the fuel electrode and the two above-mentioned sorts of air poles which were



furthermore produced in the example 1, and the cel was operated. Current density I carried out about 10,000 [h] operation in the condition of 300 [mA/cm<sup>2</sup>] by 200 [\*\*], and aging of the cel electrical potential difference E was measured.

[0102] As shown in drawing 37, what used heat treatment carbon for the carbon support of the electrode catalyst bed of an air pole went up to 660 [mv] the first stage in the middle of 650 [mv], and the things using last 655[mv] and non-heat-treating carbon were 660 [mv] and last 600 [mv] extent the first stage. Moreover, for reference, as shown in drawing 38, aging of O<sub>2</sub> gain  $\Delta E_{O_2}$  of a cel was measured the middle. Thickness L and the electrical resistivity  $\rho$ , and the electric resistance R<sub>c</sub> of an electrode catalyst bed of the above-mentioned cel were measured this operation test front and after the operation test. [ of an air pole ] These results are shown in drawing 39 R>9- drawing 41.

[0103] Although what used heat treatment carbon for the carbon support of the electrode catalyst bed of an air pole did not almost have loss in quantity when loss in quantity of carbon support was analyzed before and after the operation test, the quantity of the thing using non-heat-treating carbon was decreased more than 25 [%] by weight, and the rate C of a volume ratio of carbon support was decreasing. This is for non-heat-treating carbon to corrode during cel operation as compared with heat treatment carbon, and to tend to disappear. for this reason, the thing using non-heat-treating carbon to the thing whose thickness L of an electrode catalyst bed it is about 1 law which used heat treatment carbon for the carbon support of the electrode catalyst bed of an air pole before and behind an operation test as shown in drawing 39 -- thickness L of an electrode catalyst bed -- 20 [ near ] [%] -- it is thin. This means that the pulse duty factor of the phosphoric acid substantially occupied to the pore of an electrode catalyst bed rises, and the diffusibility of gas falls, and causes [ of O<sub>2</sub> gain  $\Delta E_{O_2}$  which are lowering of the cel electrical potential difference E, and the index of the gaseous diffusion nature of an air pole as shown in drawing 37 or drawing 38 ] an increment.

[0104] According to drawing 40, to what used heat treatment carbon for the carbon support of the electrode catalyst bed of an air pole being almost fixed before and behind an operation test as for the electrical resistivity  $\rho$  of an electrode catalyst bed, the thing using non-heat-treating carbon has the large electrical resistivity  $\rho$  before an operation test, and after the operation test is still larger. It can say that the same is said of the electric resistance R<sub>c</sub> of the electrode catalyst bed of drawing 41. In order to pull out the effectiveness of this invention effectively, it is important that the internal structure and physical properties of the electrode catalyst bed expressed with the rate C of a volume ratio, porosity  $\epsilon$ , electrical resistivity  $\rho$ , etc. of carbon support of a cel before operation seldom change with time during operation. [ of an electrode catalyst bed ] Therefore, in this example, since the internal structure of an electrode catalyst bed and aging of physical properties are made few by using heat treatment carbon for the carbon support of an electrode catalyst bed, and controlling disappearance by the corrosion of the carbon support under cel operation, the cel electrical potential difference E and aging of O<sub>2</sub> gain  $\Delta E_{O_2}$  are improved, and the effectiveness of this invention can be heightened more.

[0105] The electrode catalyst bed was produced by the same approach as the example 13. example 1. The ash content to which, as for catalyst powder, 20 [%] and carbon support use [ platinum ] 72 [%] and nickel as a principal component by the weight ratio used the thing of 8 [%]. Carbon black support used heat treatment carbon. The thing of catalyst powder / PTFE=60/40, and basis weight 15 [mg/cm<sup>2</sup>] was planned by the weight ratio with the preparation base. Since the additive of the organic substance, such as a dispersant, was added in the middle of manufacture, the electrode catalyst bed considered these effects. First, two sorts were produced although not washed with what washed the above-mentioned additive with the acetone before heat treatment of an electrode catalyst bed. Washing of an acetone carried out 20 [h] immersion of the electrode catalyst bed at the acetone, and it was performed, giving supersonic vibration to an acetone.

[0106] The electrical resistivity  $\rho$  of the two above-mentioned sorts of completed electrode catalyst beds was measured after the last baking of about 360 [\*\*]. The result is shown in drawing 42. Moreover, although what did not carry out acetone washing before heat treatment in the middle of electrode catalyst bed production carried out acetone washing, the weight and the volume of carbon support were decreasing to about 70 [%]. On the other hand, what carried out acetone washing had become basis weight as planned. what washed with the acetone what does not carry out acetone washing in the middle of production of an electrode catalyst bed according to drawing 42 -- comparing -- electrical resistivity  $\rho$  -- 1-2 [omegacm] extent -- it is large.

[0107] What is not washing this with an acetone in the middle of production of an electrode catalyst bed is because the additive of the platinum contained in the electrode catalyst bed at the time of the last baking and

the organic substance reacted and a part of carbon support was vanished. On the other hand, since the amount of the additive of the organic substance with which what was washed with the acetone remains is decreasing and disappearance of carbon support is controlled by heat treatment of the last baking etc., the rate C of a volume ratio of an electrode catalyst bed is maintained greatly. In order to pull out the effectiveness of this invention, it is important to realize the internal structure of an electrode catalyst bed as planned. Therefore, in this example, acetone washing is carried out before heat treatment in the middle of production of an electrode catalyst bed, the ullage of the additive of the organic substance in an electrode catalyst bed is decreased, and since the rate C of a volume ratio of the carbon support of an electrode catalyst bed is maintainable in the proper condition, the effectiveness of this invention can be heightened more. In addition, although the acetone was used in this example, of course, other organic solvents can also be used.

[0108] The electrode catalyst bed was produced by the same approach as the example 14. example 1. The ash content to which, as for catalyst powder, 20 [%] and carbon support use [ platinum ] 72 [%] and nickel as a principal component by the weight ratio used the thing of 8 [%] as well as the example 2. Carbon support used heat treatment carbon. Catalyst powder / PTFE=60/40, and the electrode catalyst bed of the fuel electrode of basis weight 6.0 [mg/cm<sup>2</sup>] were produced by the weight ratio, and catalyst powder / PTFE=60/40, and the electrode catalyst bed of the air pole of basis weight 15.0 [mg/cm<sup>2</sup>] were produced by the weight ratio. The porosity epsilon of the electrode catalyst bed of the above-mentioned fuel electrode and an air pole was set to 65 [%], and it joined to carbon paper and considered as the fuel electrode and the electrode of an air pole, respectively.

[0109] Furthermore, the cel was assembled on the same conditions as an example 1, and the cel was operated. However, the phosphoric-acid coverage of the electrode catalyst bed of an air pole changed the phosphoric-acid pulse duty factor of the electrode catalyst bed of an air pole to 10-90 [%]. Adjusting the rate of gas utilization for a fuel (H<sub>2</sub>:CO = 80:20) and air to 80 [%] and 60 [%], respectively, after temperature 200 [°C] and current density I operated by 300 [mA/cm<sup>2</sup>] and the property was stabilized, current density I was changed to 100-800 [mA/cm<sup>2</sup>], and the cel electrical potential difference E at that time was measured. This is shown in drawing 43 . If a phosphoric-acid pulse duty factor is too small, phosphoric acids run short, and since diffusion of gas will worsen if too large to objection, this is being reflected in a cel electrical potential difference. According to drawing 43 , in 30-70 [%], a cel electrical potential difference has the high phosphoric-acid pulse duty factor of the electrode catalyst bed of an air pole. Especially, in 40-60 [%], the cel electrical potential difference shows maximum and its phosphoric-acid pulse duty factor is desirable. It is drawing 44 which was displayed with voidage instead of the phosphoric-acid pulse duty factor.

[0110] According to drawing 44 , in 20-45 [%], a cel electrical potential difference has the high voidage of the electrode catalyst bed of the air pole after phosphoric-acid impregnation. Especially, in 25-40 [%], the cel electrical potential difference shows maximum and voidage is desirable. For the cost reduction of a fuel cell That it is stabilized by it being required to be able to take high current density and controlling the voidage of an electrode catalyst bed also by high current density more than 400 [mA/cm<sup>2</sup>] to 20-45 [%] (preferably 25-40 [%]) like this example, and a load can be taken The effectiveness of this invention can be heightened more.

[0111] In addition, although this example described the air pole, of course, it is applicable also about a fuel electrode. Moreover, although the air pole was mainly described about the example of this invention, of course, application application can be similarly carried out to a fuel electrode. Furthermore, although platinum was described as a catalyst metal, of course, application application can be similarly carried out about the case where catalyst metals, such as palladium other than platinum, a rhodium, iridium, a ruthenium, and an osmium, are contained.

[0112]

[Effect of the Invention] As explained above the 1st term of a claim of this invention The matrix which sank in the electrolyte, and the electrode which consists of the fuel electrode and air pole of a couple which were prepared in the both sides of this matrix, In the electrode of the fuel cell formed by carrying out the laminating of two or more unit cells which consist of the fuel passage of a couple and air passage which were formed in the outside of these electrodes through a separator One [ at least ] electrode catalyst bed of the above-mentioned fuel electrode and an air pole It becomes carbon black support from the catalyst powder which supported the ash content which is one or more sorts of metallic elements except platinum and platinum, and a fluororesin. The rate of a volume ratio of the above-mentioned carbon black support Since it was referred to as 10-25 [%] (preferably 15-20 [%]) to the above-mentioned electrode catalyst bed, while being able to raise more a cel voltage-current consistency property and the property of a cel electrical

potential difference with the passage of time, the effectiveness that the impregnation of electrolytes, such as a phosphoric acid to an electrode catalyst bed, becomes prompt is done so. Furthermore, the effectiveness that the voltage drop by electric resistance can make the sum of O<sub>2</sub> gain small, and a cel electrical potential difference can be made high is done so.

[0113] Since the 2nd term of a claim of this invention set the porosity of an electrode catalyst bed to 50-80 [%] (preferably 60-70 [%]), the voltage drop by electric resistance, H<sub>2</sub> gain, and O<sub>2</sub> gain become small, and it does so the effectiveness that a cel electrical potential difference can be made high.

[0114] Since the 3rd term of a claim of this invention set fluororesin content of an electrode catalyst bed to 20-60 [%] (preferably 30-50 [%]), it does so the effectiveness that the sum of the voltage drop by electric resistance and O<sub>2</sub> gain can be made small, and a cel electrical potential difference can be made high.

[0115] Since the 4th term of a claim of this invention set platinum (content) concentration of the catalyst powder of an electrode catalyst bed to 10-40 [%] (preferably 15-30 [%]), it does so the effectiveness that the sum of the voltage drop by electric resistance and O<sub>2</sub> gain can be made small, and a cel electrical potential difference can be made high.

[0116] Since the 5th term of a claim of this invention made ash content content of the catalyst powder of an electrode catalyst bed below 15 [%] (preferably 10 [%]), it does so the effectiveness that electrical resistivity and electric resistance can be made small.

[0117] Since the 6th term of a claim of this invention set voidage of an electrode catalyst bed to 20-45 [%] (preferably 25-40 [%]), it does so the effectiveness that a cel electrical potential difference can be made high.

[0118] Since the 7th term of a claim of this invention made carbon black support of the catalyst powder of an electrode catalyst bed the heat treatment carbon support more than a consistency 1.8 [g/cm<sup>3</sup>], it does so the effectiveness that a cel electrical potential difference and the property of O<sub>2</sub> gain with the passage of time are improved.

[0119] Since the 8th term of a claim of this invention set thickness of an air pole catalyst bed to 100-350 [μm] (preferably 150-300 [μm]), it does so the effectiveness that the sum of the voltage drop by electric resistance and O<sub>2</sub> gain can be made small, and a cel electrical potential difference can be made high.

[0120] Since the 9th term of a claim of this invention set thickness of a fuel electrode catalyst bed to 50-250 [μm] (preferably 100-200 [μm]), it can make small the sum of the voltage drop by electric resistance, and H<sub>2</sub> gain, and does so the effectiveness that a cel electrical potential difference can be made high.

[0121] Since the 10th term of a claim of this invention includes the process which carries out press forming of the electrode catalyst bed by the temperature of the range of 50-300 [°C], and the pressure of the range of 10-50 [kgf/cm<sup>2</sup>], it does so the effectiveness that electrical resistivity of an electrode catalyst bed can be made low.

[0122] Since the 11th term of a claim of this invention includes the process which carries out extract clearance of the organic substance, being immersed in organic solvents, such as an acetone, and giving supersonic vibration before press forming, it can make electrical resistivity of an electrode catalyst bed low, therefore does so the effectiveness that a highly reliable fuel cell can be offered by low cost.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

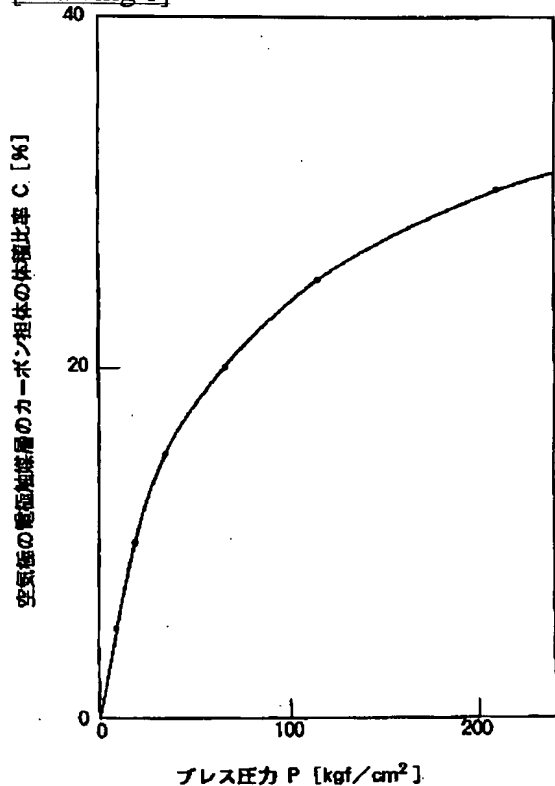
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

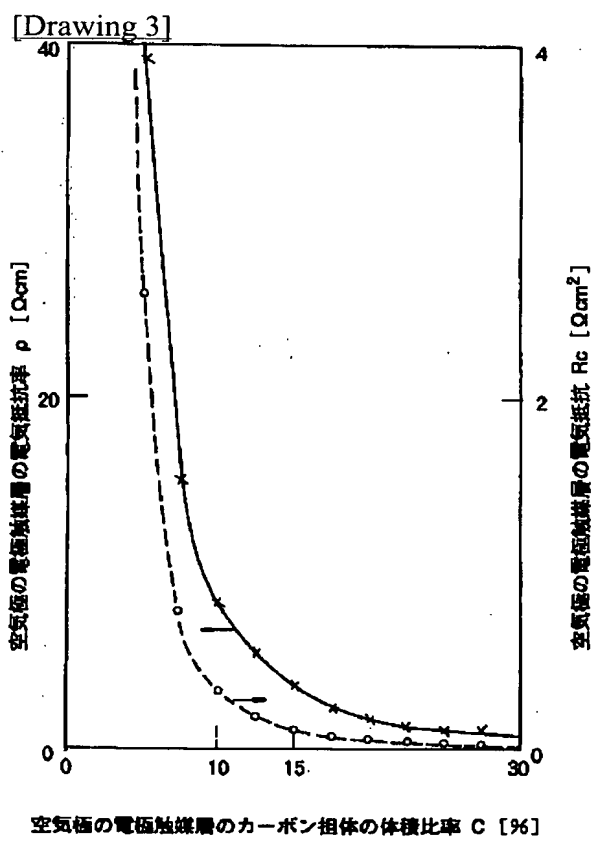
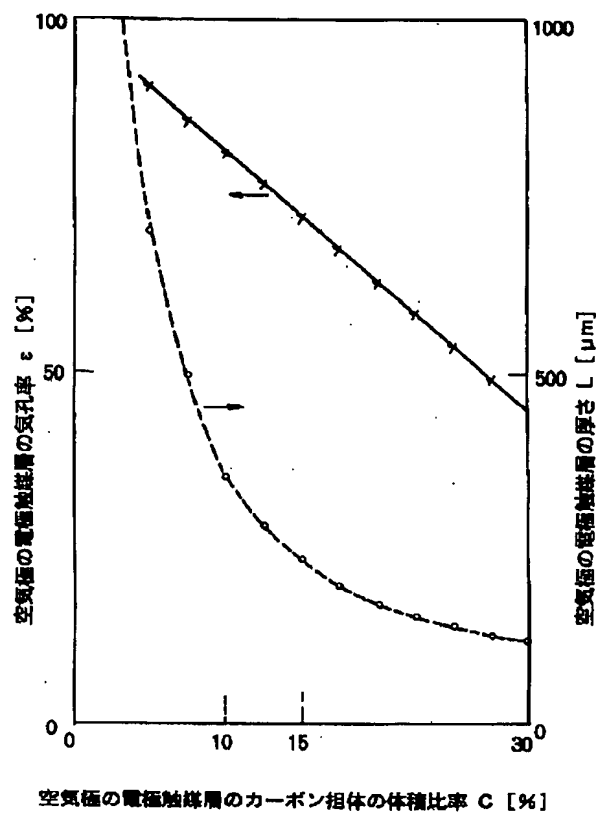
DRAWINGS

---

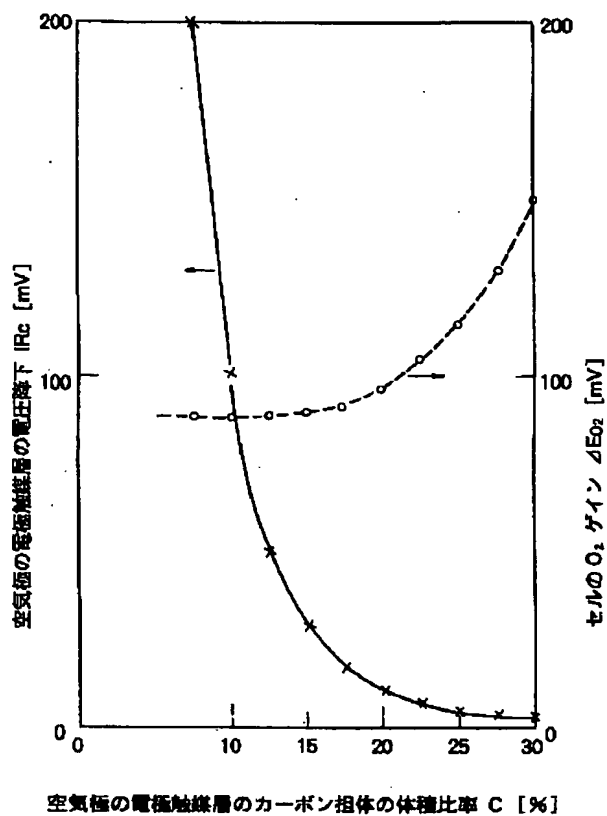
[Drawing 1]



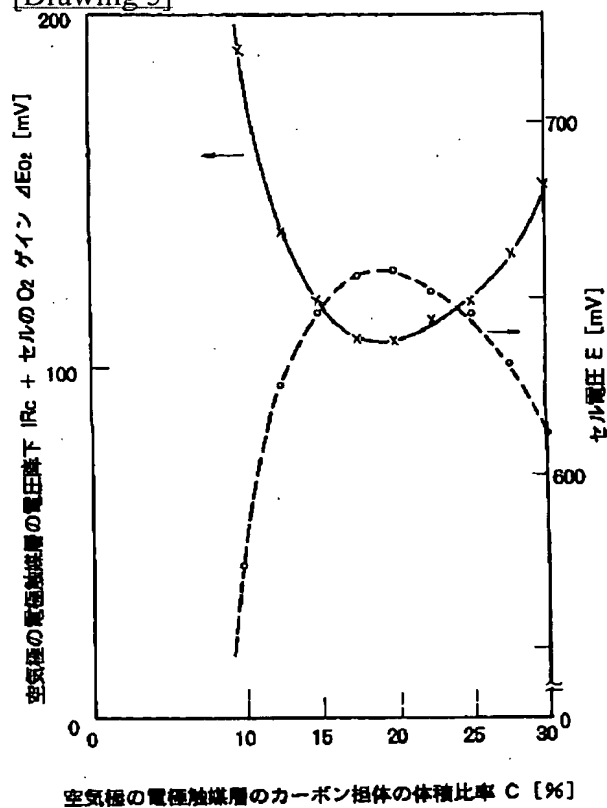
[Drawing 2]



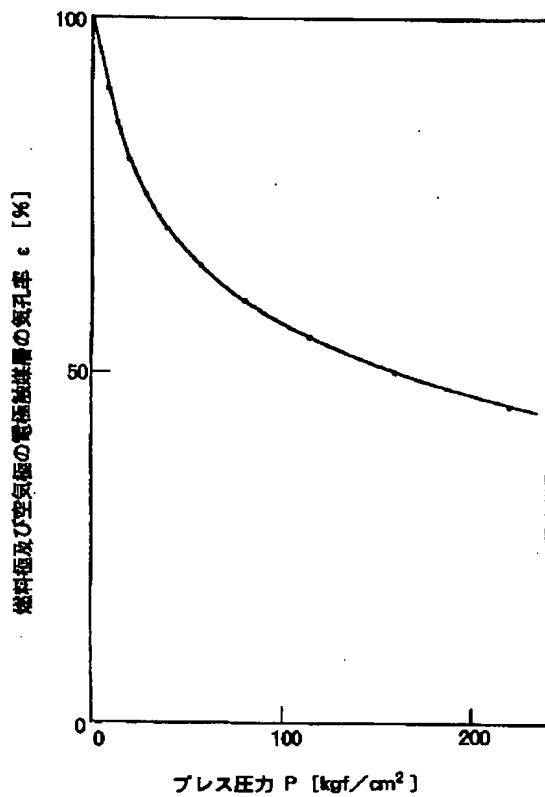
[Drawing 4]



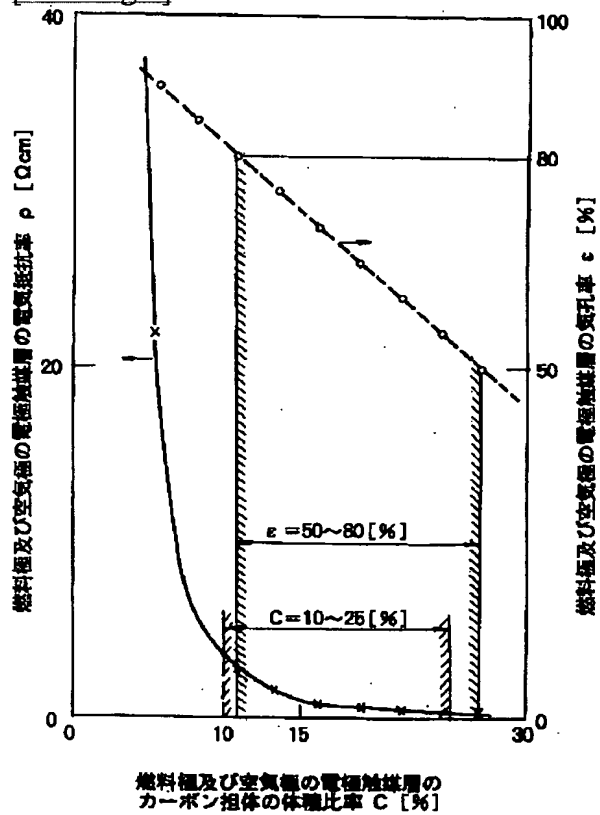
[Drawing 5]



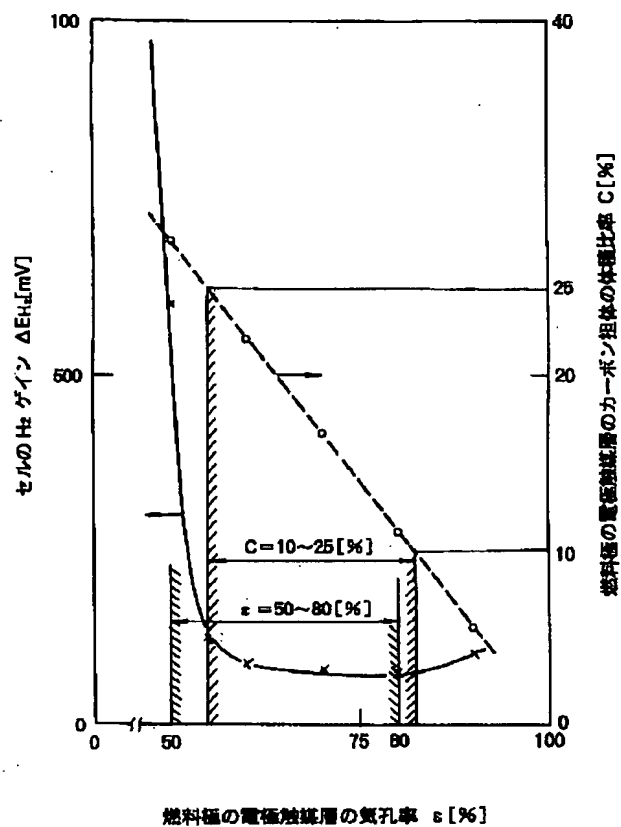
[Drawing 6]



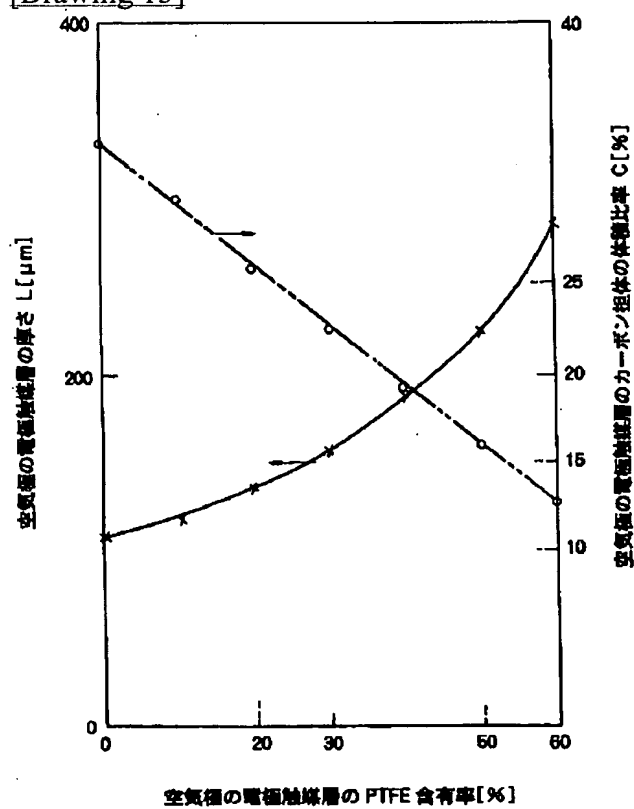
[Drawing 7]



[Drawing 8]

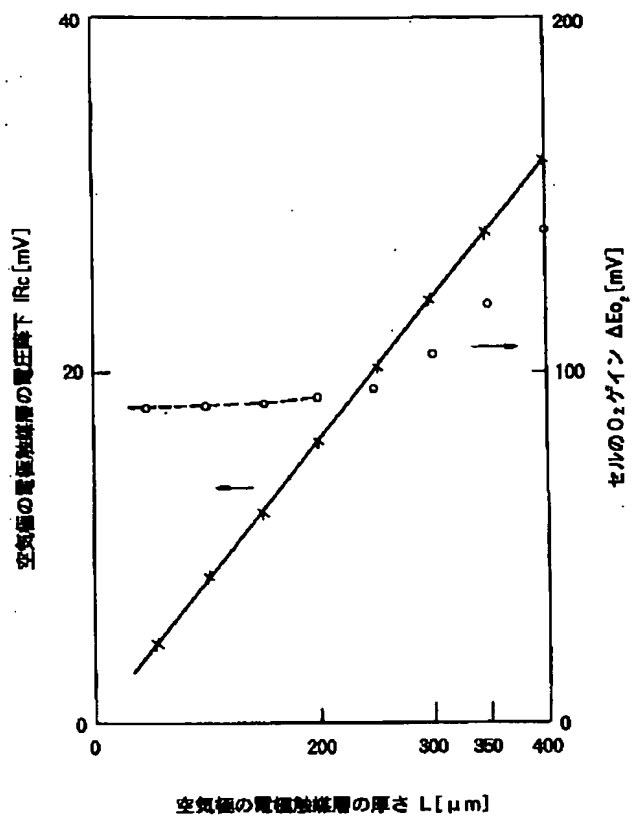


[Drawing 13]

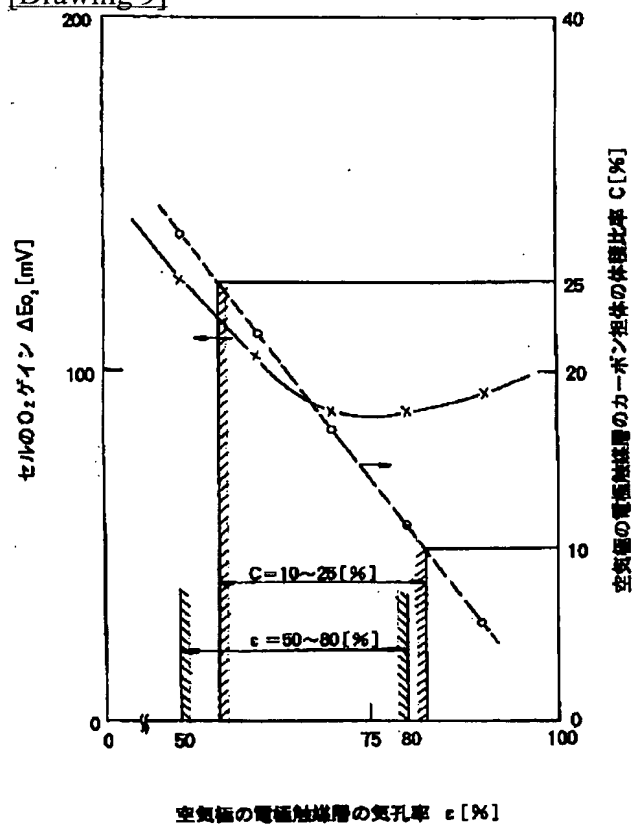


[Drawing 17]

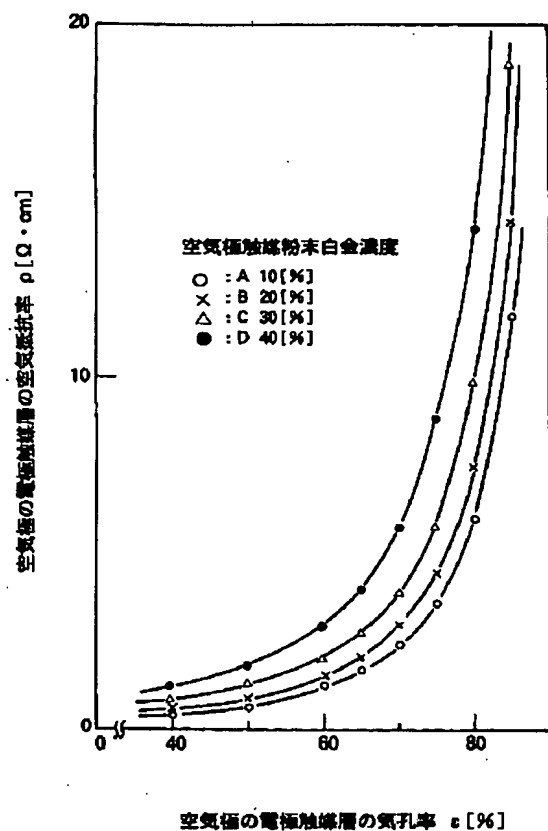




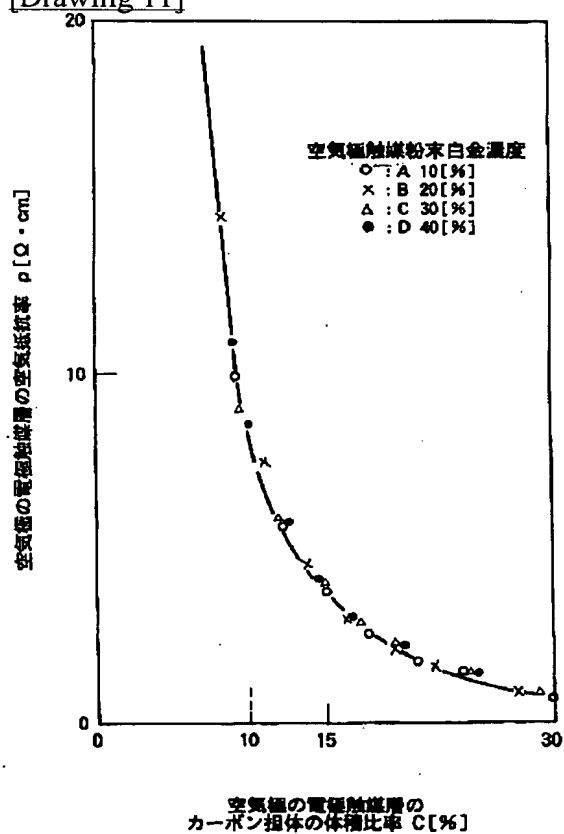
[Drawing 9]



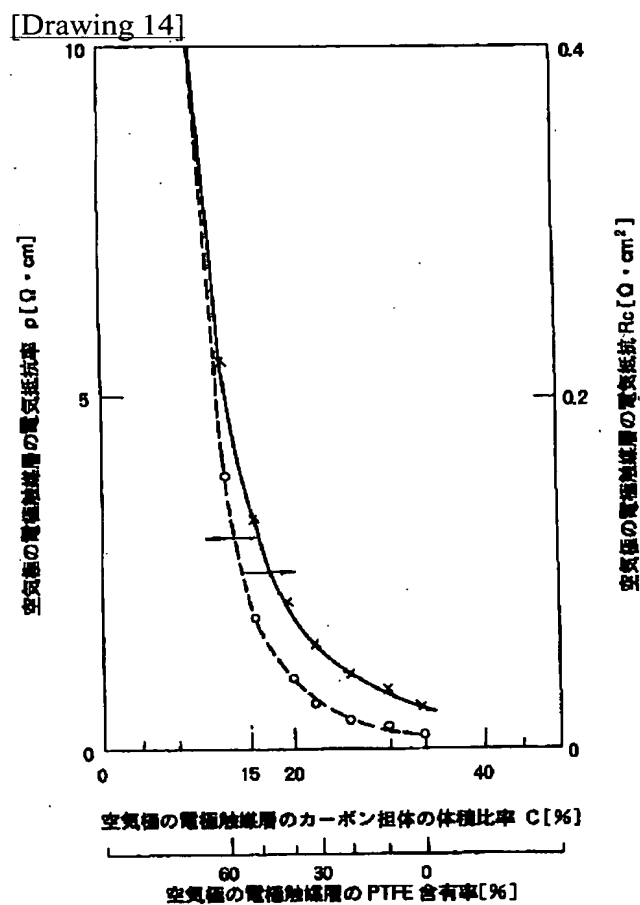
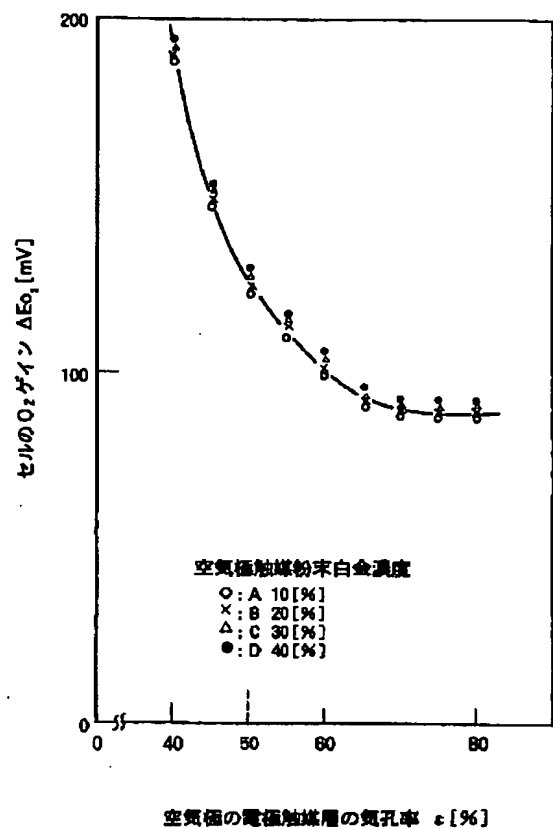
[Drawing 10]



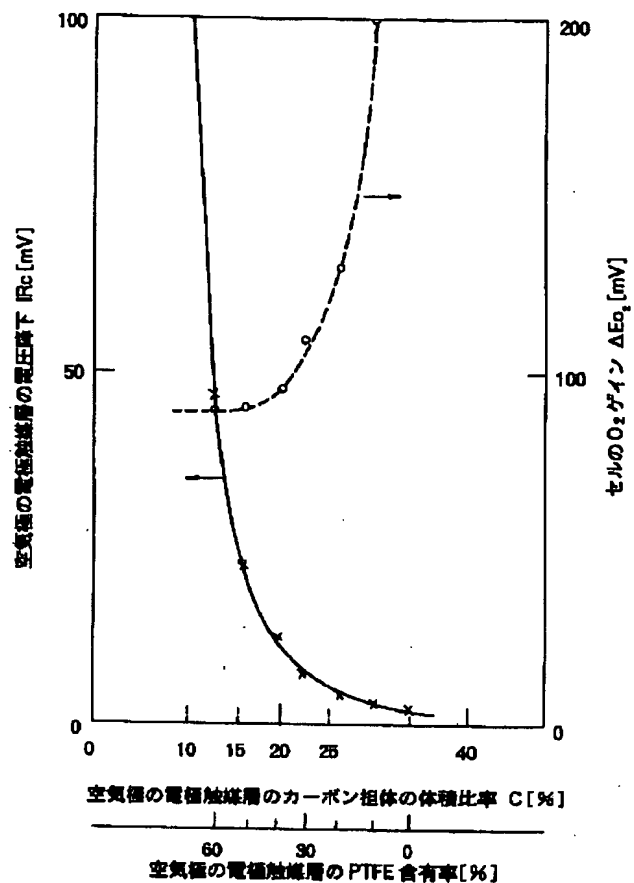
[Drawing 11]



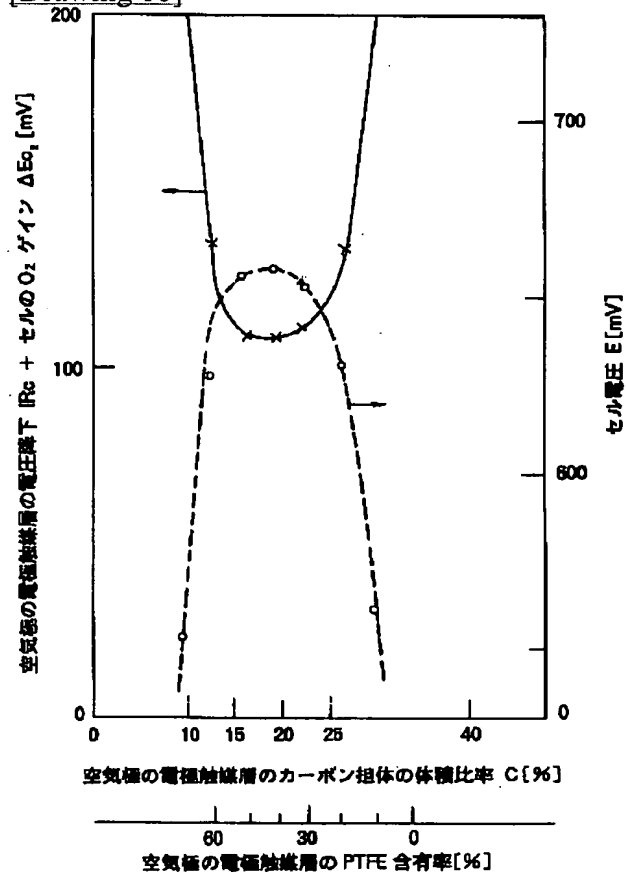
[Drawing 12]



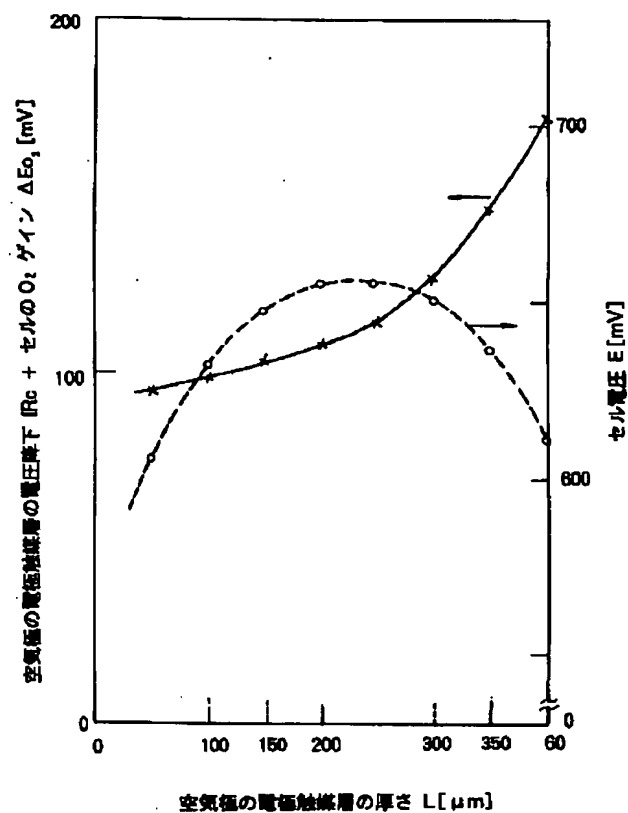
[Drawing 15]



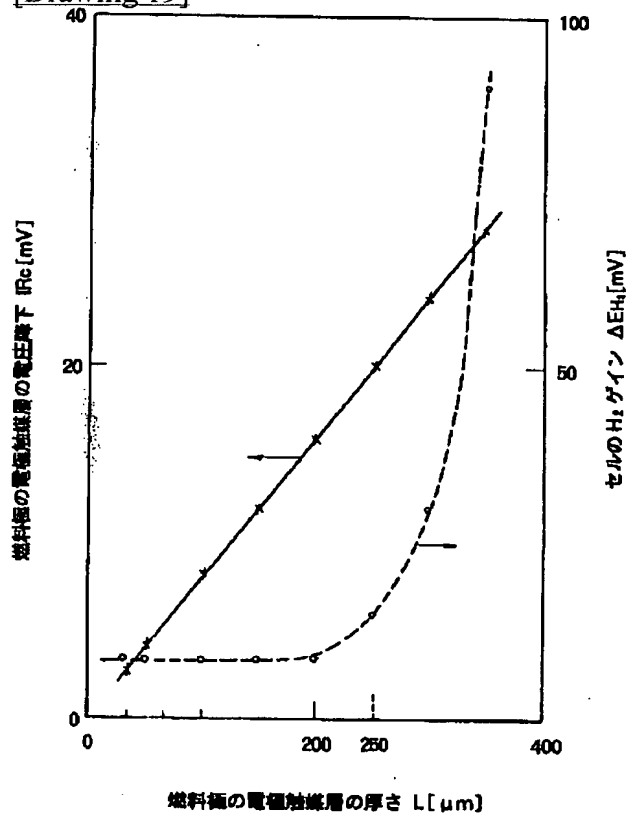
[Drawing 16]



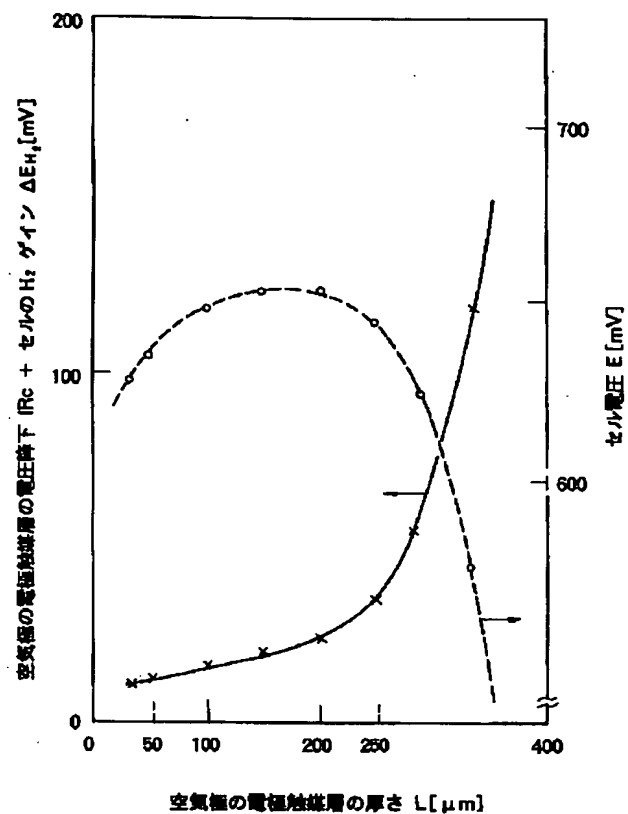
[Drawing 18]



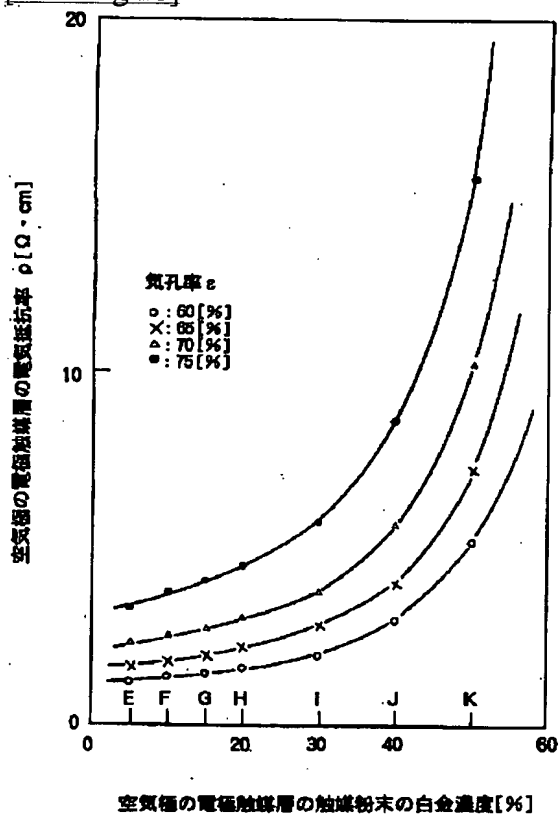
[Drawing 19]



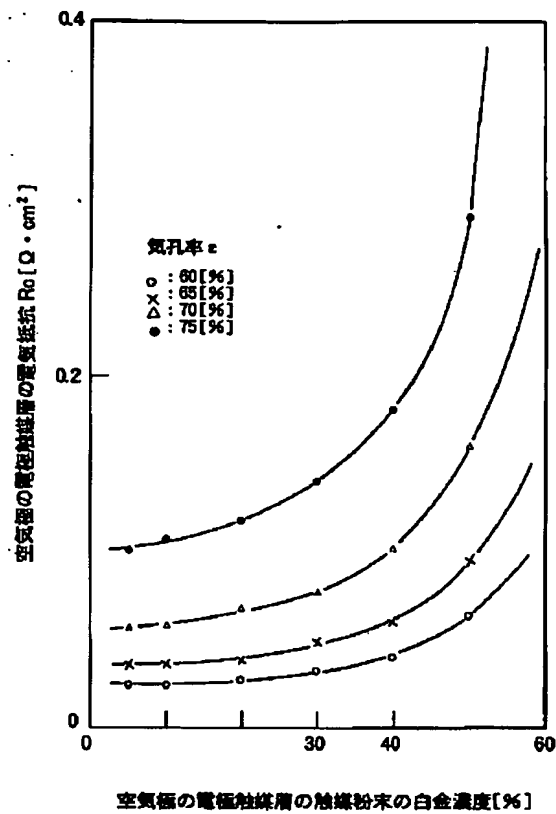
[Drawing 20]



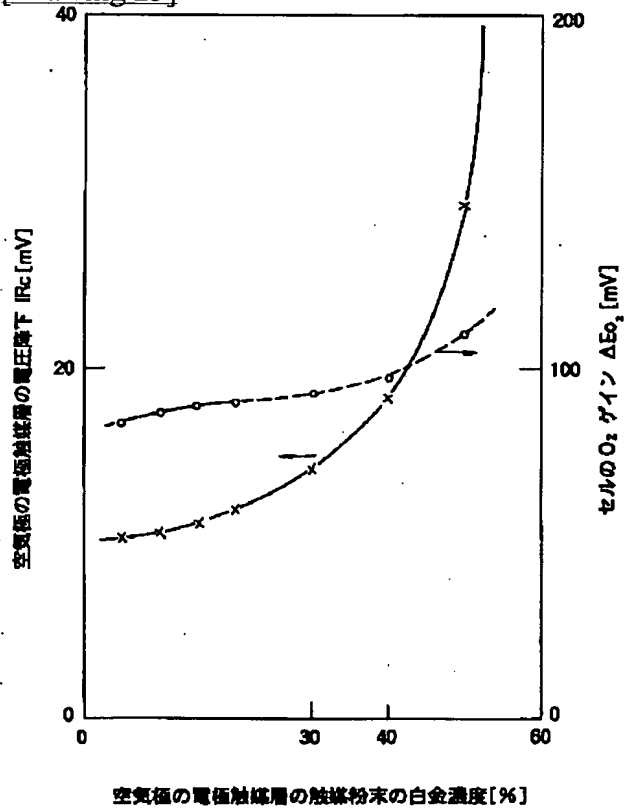
[Drawing 21]



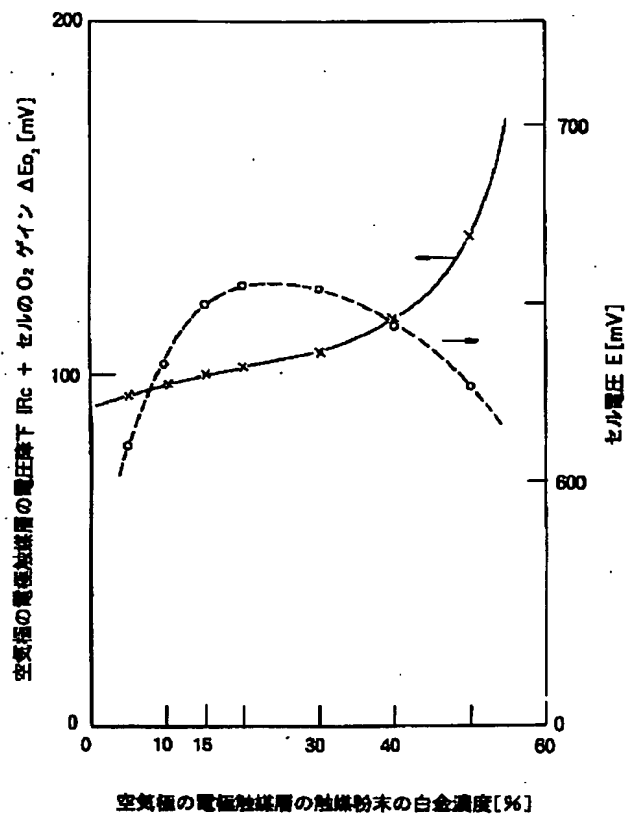
[Drawing 22]



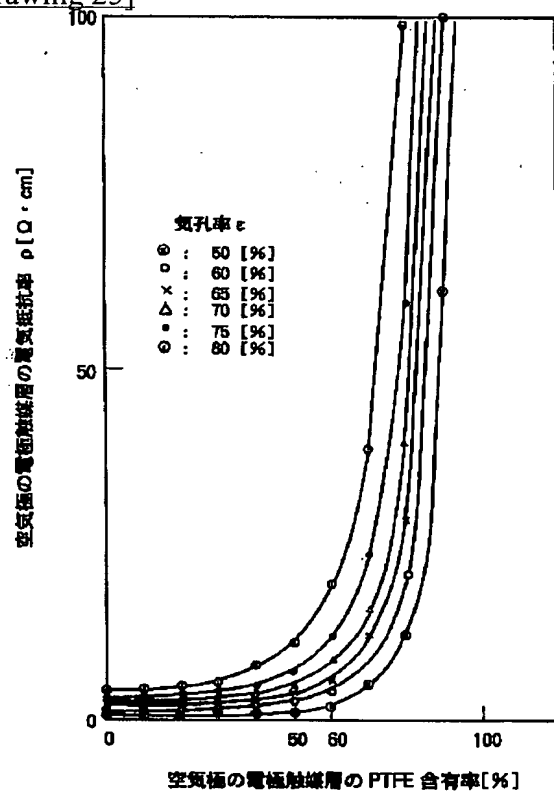
[Drawing 23]



[Drawing 24]

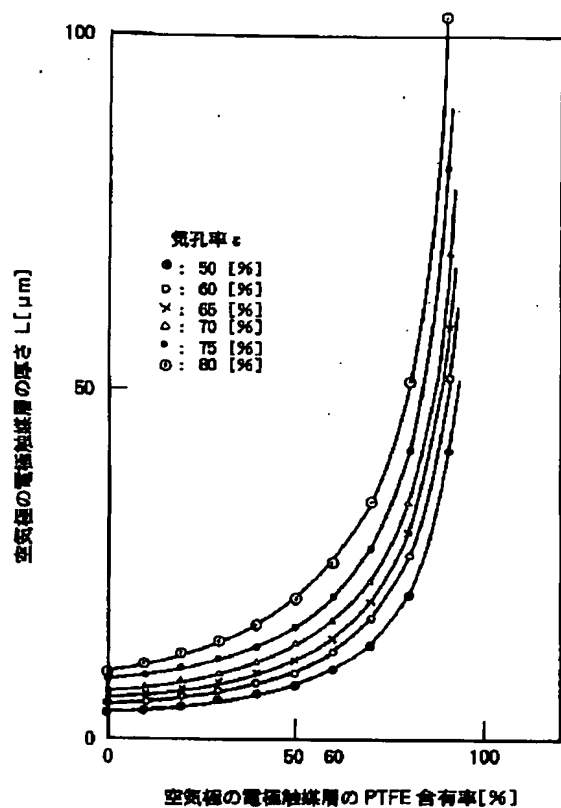


[Drawing 25]

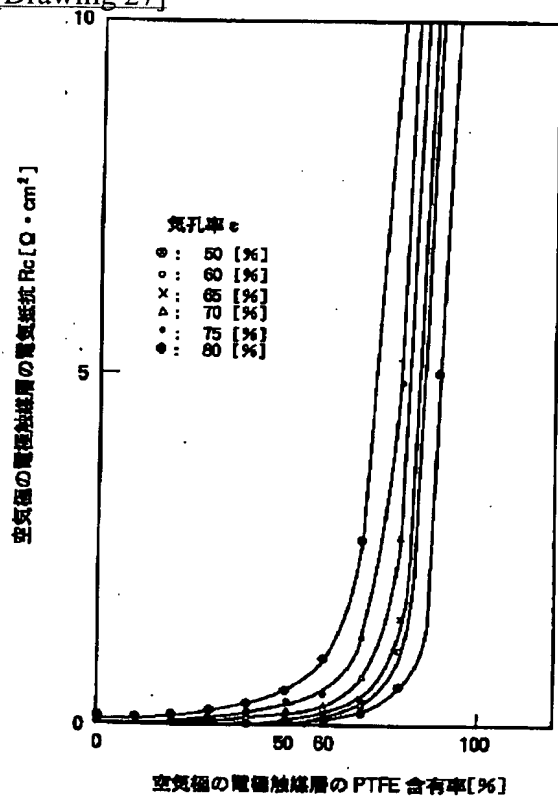


[Drawing 26]

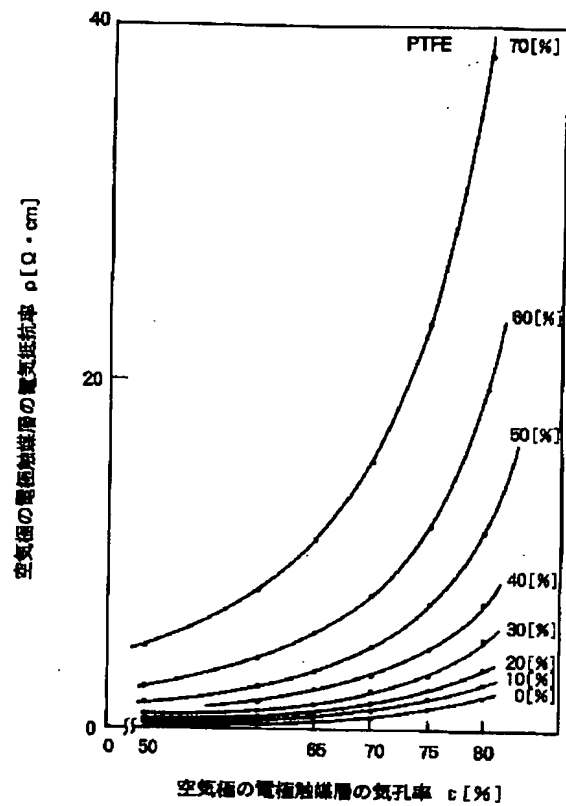




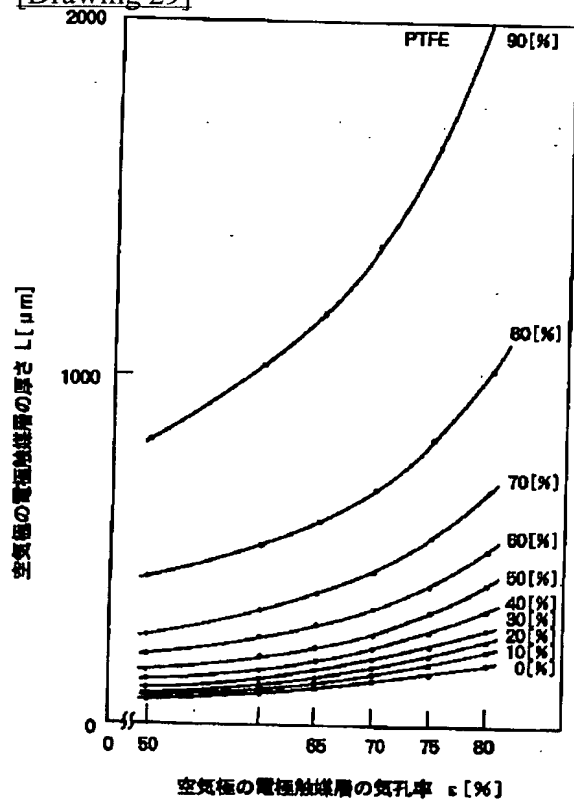
[Drawing 27]



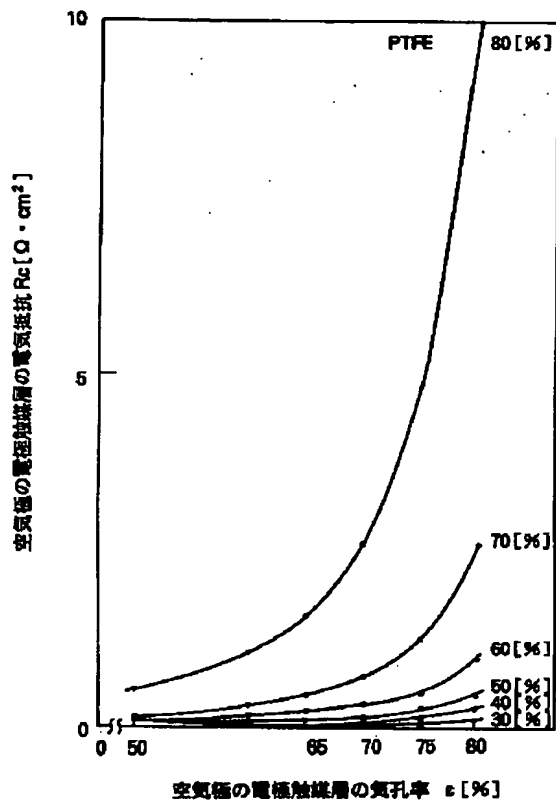
[Drawing 28]



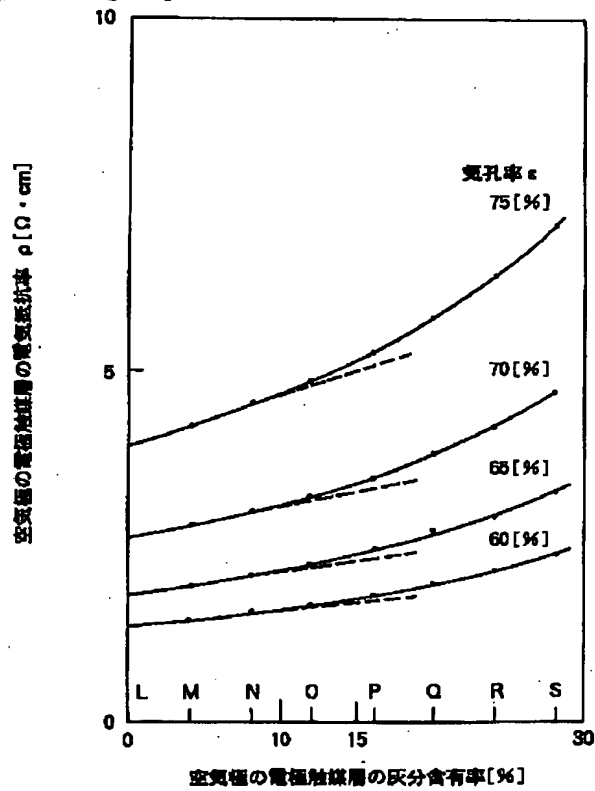
[Drawing 29]



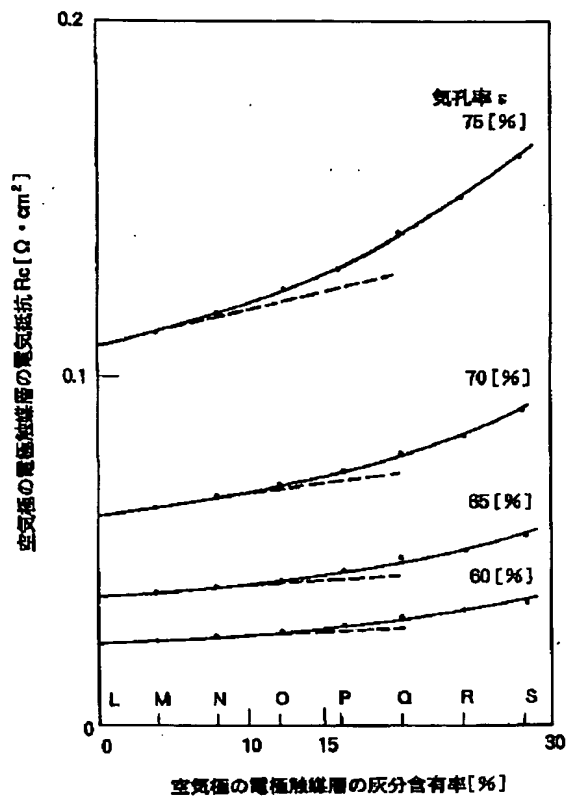
[Drawing 30]



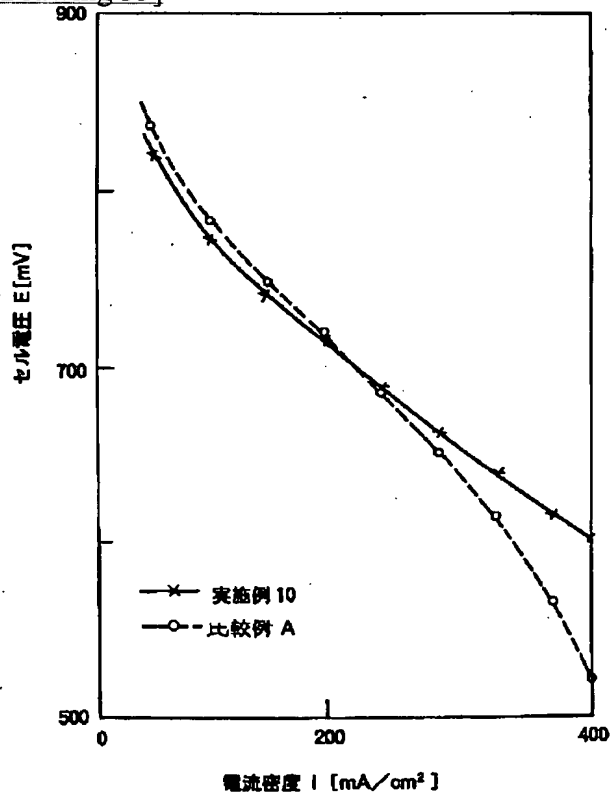
[Drawing 31]



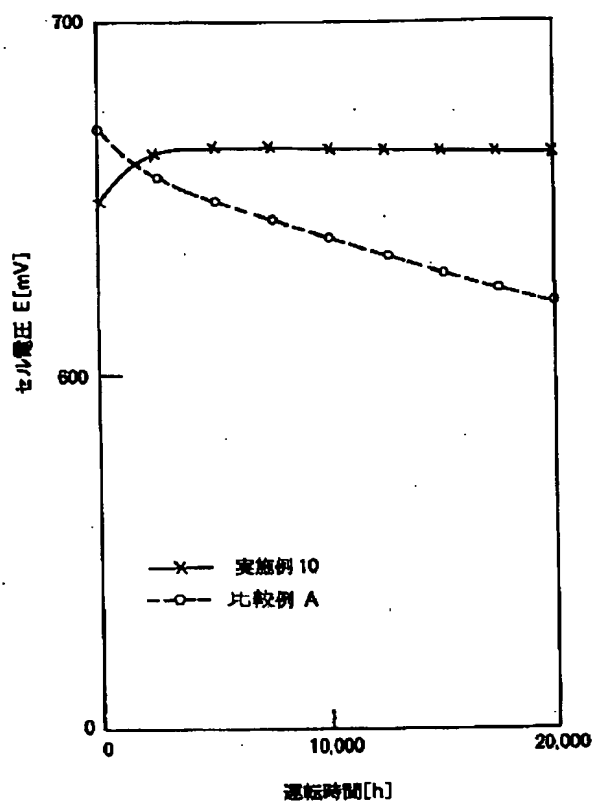
[Drawing 32]



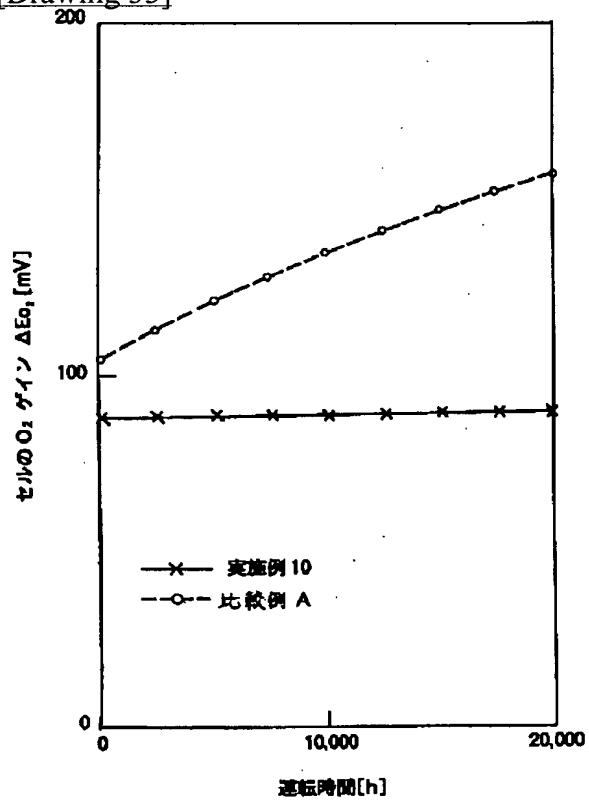
[Drawing 33]



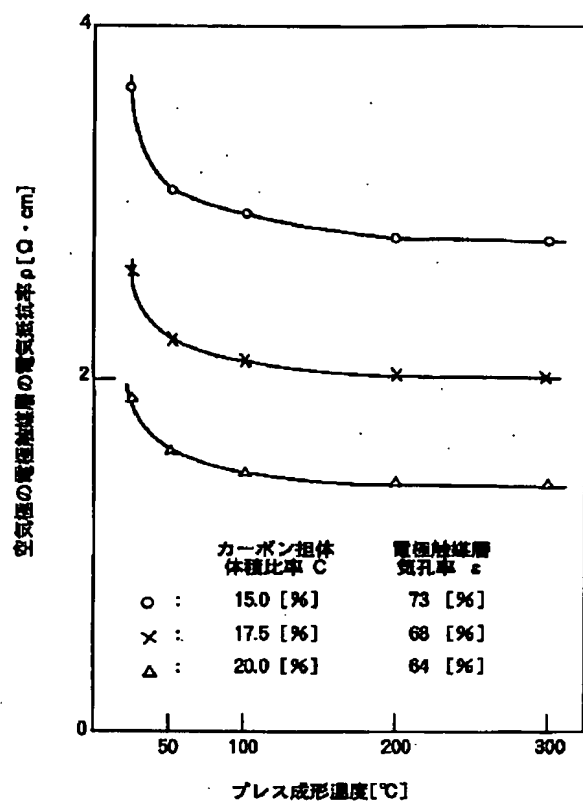
[Drawing 34]



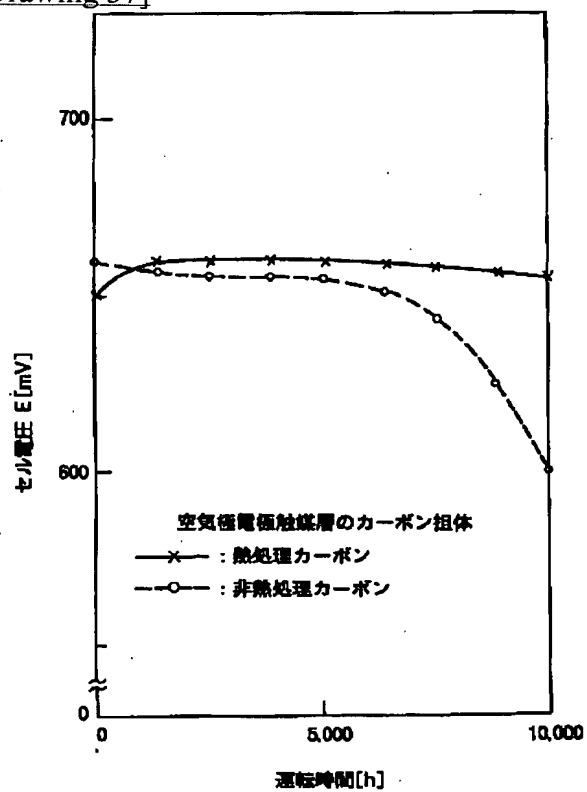
[Drawing 35]



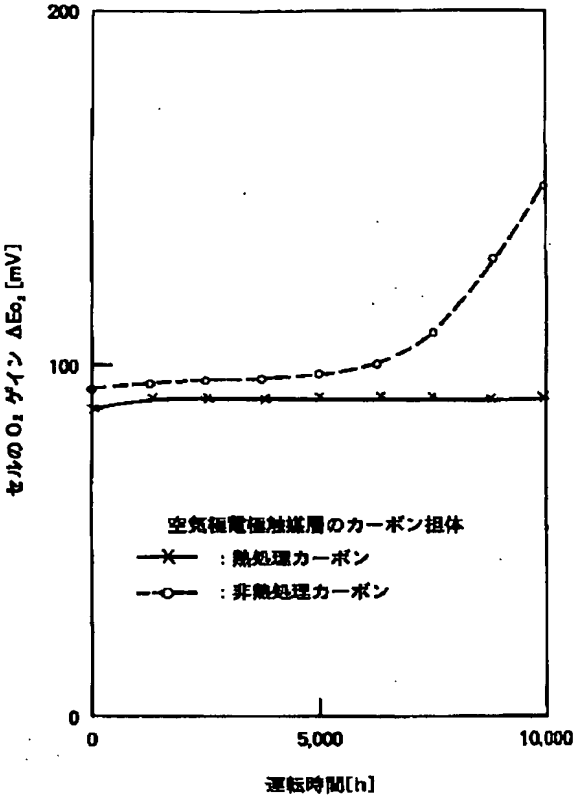
[Drawing 36]



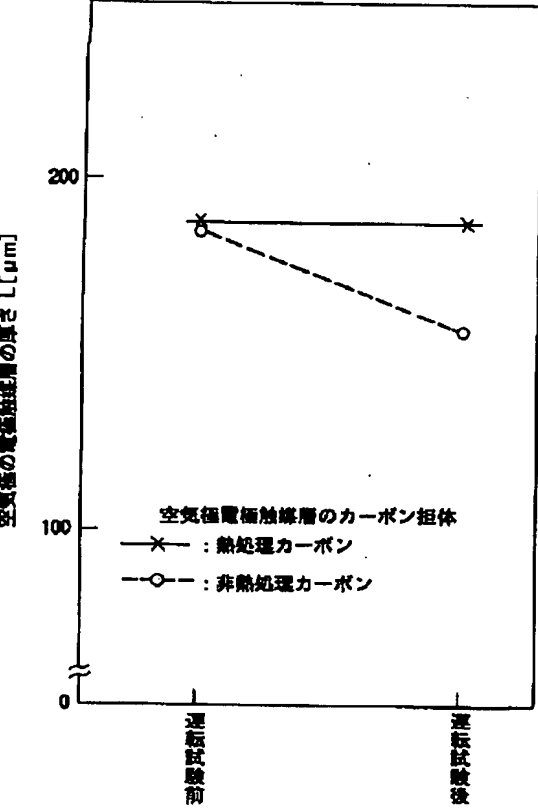
[Drawing 37]



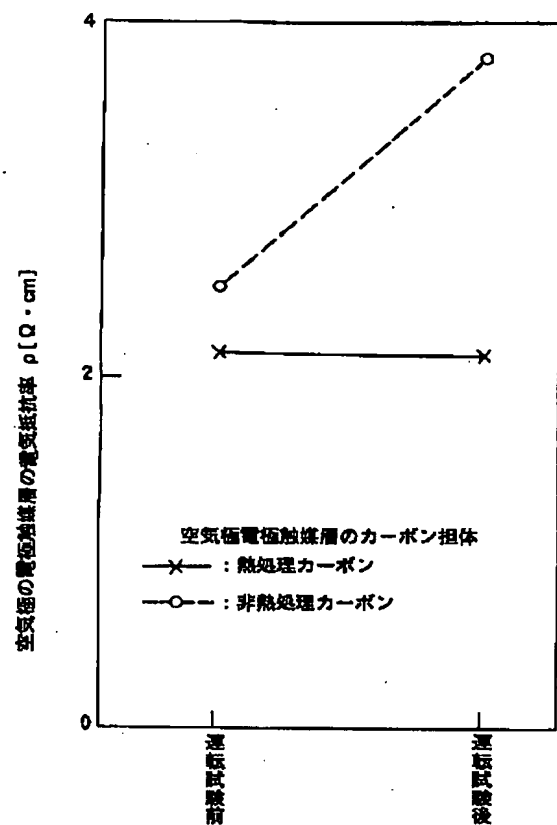
[Drawing 38]



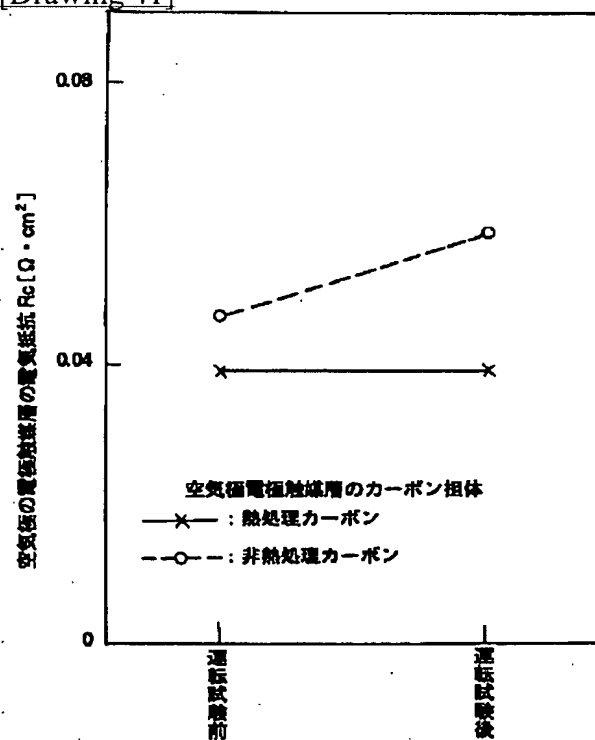
[Drawing 39]



[Drawing 40]

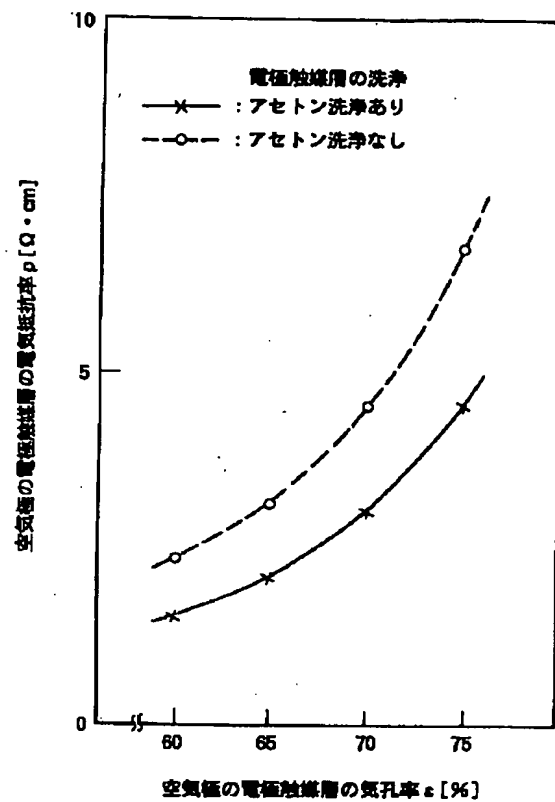


[Drawing 41]

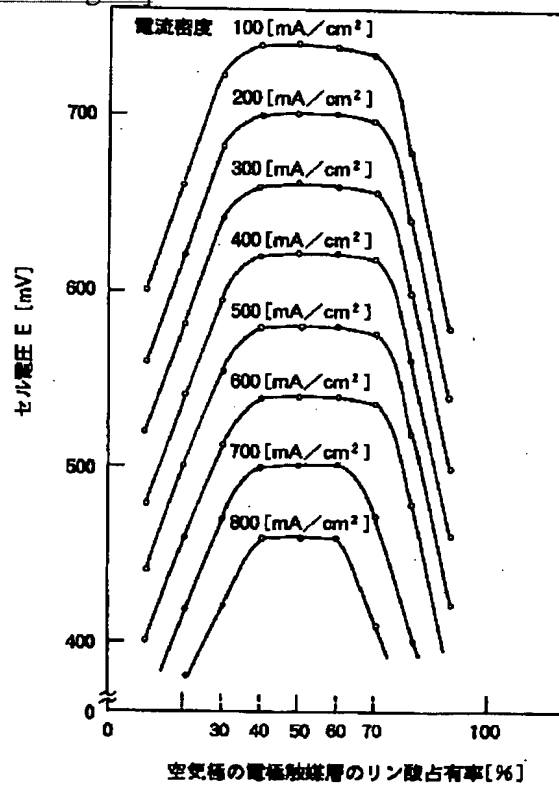


[Drawing 42]

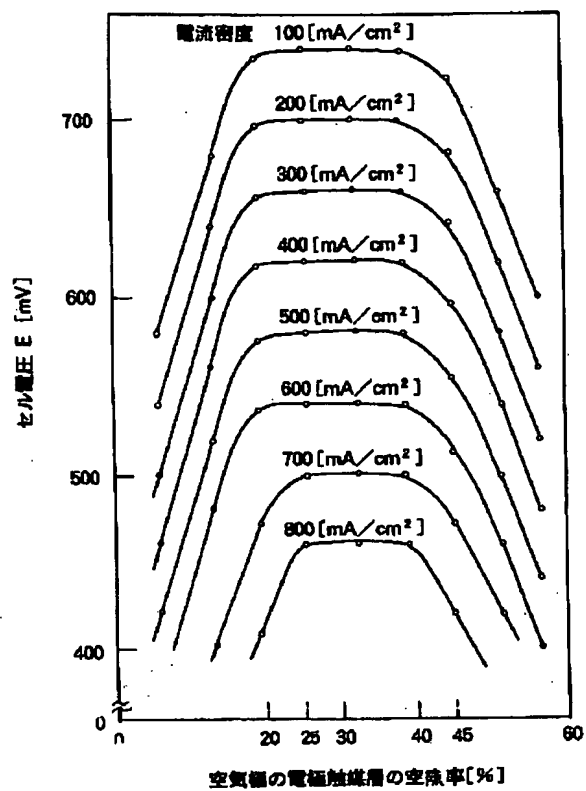




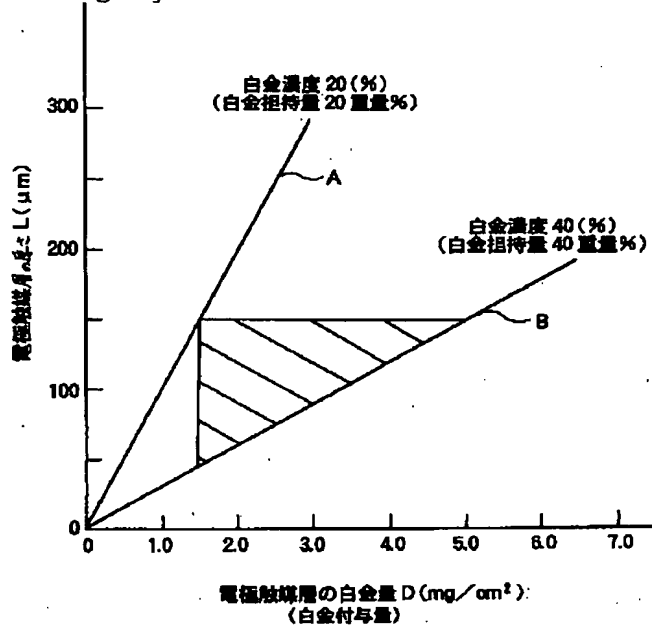
[Drawing 43]



[Drawing 44]



[Drawing 45]



[Translation done.]

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-201334

(43)Date of publication of application : 04.08.1995

(51)Int.Cl.

H01M 4/88

H01M 4/90

H01M 4/92

H01M 8/02

(21)Application number : 05-350838

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 29.12.1993

(72)Inventor : MITSUNAGA TATSUO

## (54) ELECTRODE FOR FUEL CELL AND MANUFACTURE OF THE ELECTRODE

(57)Abstract:

PURPOSE: To heighen the cell voltage-current density, lessen the decrease of cell voltage of a terminal stage, and improve the long life properties by press-forming an electrode catalytic layer consisting of a specified catalytic powder and fluororesin.

CONSTITUTION: A catalytic powder is prepared by carrying 10-40% of platinum and 15% or less ash of at least one of metal elements except platinum on 10-25% of a carbon carrier. After an electrode catalytic layer composed of the catalytic powder and 20-60% of fluororesin is immersed in an organic solvent if necessary, the organic solvent in the electrode catalytic layer is extracted and removed by applying ultrasonic wave vibration. Then, the electrode catalytic layer is heated to 50-300° C and press-formed at 10-50kgf/cm<sup>2</sup> pressure to give a fuel electrode and/or an air electrode with 50-80% porosity and 20-45% void ratio.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.06.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2859531

[Date of registration]

04.12.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

04.12.2001

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-201334

(43) 公開日 平成7年(1995)8月4日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/88	K		
	4/90	B		
	4/92			
	8/02	E 9444-4K		

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願平5-350838

(22) 出願日 平成5年(1993)12月29日

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 光永 達雄

神戸市兵庫区和田崎町1丁目1番2号 三

菱電機株式会社神戸製作所内

(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

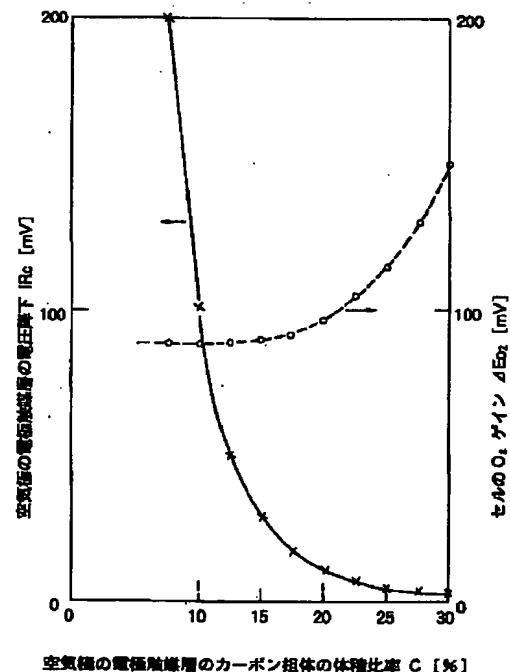
(54) 【発明の名称】 燃料電池用電極およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 セル電圧が高く、セル電圧の経時低下の小さい長期寿命特性の良好な燃料電池用電極及びその製造方法を得ることを目的とする。

【構成】 燃料電池の電極触媒層のカーボン担体の体積比率を10～25 [%] (好ましくは15～20 [%]) とする。また、電極触媒層を温度50～300℃、圧力10～50 [kgf/cm<sup>2</sup>] でプレス成形する。

【効果】 電極触媒層の電気抵抗率を低くでき、低コストで高信頼性の燃料電池用電極が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質を含浸したマトリックスと、このマトリックスの両側に設けられた一対の燃料極および空気極からなる電極と、これらの電極の外側に形成された一対の燃料流路および空気流路とから構成される単位セルをセパレータを介して複数個積層して形成された燃料電池の電極において、

上記燃料極および空気極の少なくとも一方の電極触媒層は、カーボンブラック担体に白金および白金を除く1種以上の金属元素である灰分を担持した触媒粉末と、フッ素樹脂とからなり、上記カーボンブラック担体の体積比率は、上記電極触媒層に対して10%~25%であることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項2】 電極触媒層の気孔率は、50%~80%であることを特徴とする請求項第1項記載の燃料電池用電極。

【請求項3】 電極触媒層のフッ素樹脂含有率は、20%~60%であることを特徴とする請求項第1項記載の燃料電池用電極。

【請求項4】 触媒粉末中の白金含有率は、10%~40%であることを特徴とする請求項第1項記載の燃料電池用電極。

【請求項5】 触媒粉末中の灰分含有率は、15%以下であることを特徴とする請求項第1項記載の燃料電池用電極。

【請求項6】 電極触媒層の空隙率は、20%~45%であることを特徴とする請求項第1項記載の燃料電池用電極。

【請求項7】 カーボンブラック担体は、密度が1.8mg/cm<sup>3</sup>以上の熱処理カーボンであることを特徴とする請求項第1項記載の燃料電池用電極。

【請求項8】 空気極の電極触媒層の厚さは、100μm~350μmであることを特徴とする請求項第1項記載の燃料電池用電極。

【請求項9】 燃料極の電極触媒層の厚さは、50μm~250μmであることを特徴とする請求項第1項記載の燃料電池用電極。

【請求項10】 カーボンブラック担体に白金および白金を除く1種以上の金属元素である灰分を担持した触媒\*

$$\begin{aligned} E_t &= E_o - \Delta E_{H_2} - \Delta E_{O_2} - I R \\ \Delta H_{H_2} &= E_{H_2} - E_t \\ \Delta H_{O_2} &= E_{O_2} - E_t \end{aligned}$$

【0005】ここで、 $E_t$ は燃料極に燃料、空気極に空気を供給したときのセル電圧、 $E_o$ は燃料極に $H_2$ 、空気極に $O_2$ を供給したときのセル電圧、 $E_{H_2}$ は燃料極に $H_2$ 、空気極に空気を供給したときのセル電圧、 $E_{O_2}$ は燃料極に燃料、空気極に $O_2$ を供給したときのセル電圧、 $I$ は電流密度、 $R$ はセル内部抵抗（単位面積当たり）、 $\Delta H_{H_2}$ は $H_2$ ゲイン（燃料極のガス拡散性を表す

\*粉末と、フッ素樹脂とからなる電極触媒層を、50℃~300℃の範囲の温度および10kgf/cm<sup>2</sup>~50kgf/cm<sup>2</sup>の範囲の圧力でプレス成形する工程を含むことを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項11】 プレス成形前の電極触媒層を有機溶剤に侵漬し、次いで、上記電極触媒層に超音波振動を加えながら電極触媒層中の有機溶剤を抽出除去する工程を含むことを特徴とする請求項第10項記載の燃料電池用電極の製造方法。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、燃料電池用電極およびその製造方法、特に、リン酸形燃料電池等の燃料電池用電極の触媒層およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リン酸形燃料電池等の燃料電池は、例えば、電解質を含浸したマトリックスの両側に一対の燃料極および空気極の電極、さらにその外側に一対の燃料流路および空気流路を有する電解質貯蔵用リブ付多孔質カーボン板を配置してなる単位セルをセパレータを介して複数個積層して形成されている。また、燃料極および空気極の電極、マトリックス、電解質貯蔵用リブ付多孔質カーボン板等の構成部材には、電気化学反応が起こり易いようにリン酸等の電解質が含浸されている。

【0003】以下、リン酸形燃料電池を例にとり、従来の燃料電池について説明する。リン酸形燃料電池の実用化のためには、(イ)大幅なコスト低減、(ロ)信頼性の向上が重要である。大幅なコスト低減のためには、例えば出力密度を向上させて、言い換えれば、電流密度を増加したときにセル電圧が高くなるように、セル電圧-電流密度特性を向上させて、積層セル数を低減させる必要がある。また、燃料電池の信頼性の向上のためには、例えば、電極の構造を改善して、セルの長期寿命特性を向上させる必要がある。リン酸形燃料電池のセル電圧は実用的には式(1)で表される。

【0004】

【数1】

$$\text{(セル電圧)} \quad \dots \quad (1)$$

$$\text{(H}_2\text{ゲイン)} \quad \dots \quad (2)$$

$$\text{(O}_2\text{ゲイン)} \quad \dots \quad (3)$$

指標であり、小さいほど拡散性がよい)、 $\Delta E_{O_2}$ は $O_2$ ゲイン（空気極のガス拡散性を表す指標であり、小さいほど拡散性がよい）、および $I R$ はセル内部抵抗による電圧降下（電流密度とセルの内部抵抗の積）である。

【0006】式(1)において、 $E_o$ が大きいほど、 $\Delta E_{H_2}$ 、 $\Delta E_{O_2}$ ・ $I R$ が小さいほどセル電圧 $E_t$ が高くなる。従来、 $E_o$ を大きくするために、電極触媒層の単位

3

面積当たりの白金量を増加させることが行われており、また $H_2$ ゲイン $\Delta E_{H_2}$ 、 $O_2$ ゲイン $\Delta E_{O_2}$ やセル内部抵抗による電圧降下 $IR$ を小さくするために、電極触媒層の厚さを薄くすることが行われている。

【0007】図45は、例えば特開平3-37963号公報に示された従来の電極触媒層の構成を示す説明図である。図において、カーボンブラック担体に白金を担持\*

$$50 \leq L \leq 150$$

$$1.5 \leq D$$

$$L \geq 29.2D$$

【0009】しかし、触媒粉末の組成としては白金とカーボンブラック担体のみであり、白金を除く金属元素の含有については考慮されていなかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上述したようなリン酸形燃料電池等の電極触媒層では、電極触媒層が緻密になり過ぎ、電気抵抗は小さくなるもののガス拡散性が悪くセル電圧・電流密度が高く取れず、積層セル数を低減できないという問題点があり、長期寿命特性においても、セル電圧の終時低下が大きく、信頼性の向上が図れないという問題点があった。また、電極触媒層が、緻密になりすぎているために、電極触媒層へのリン酸等の電解質の含浸が速やかに行われないう問題点があった。さらに、触媒粉末中に白金を除く金属元素を含有する場合、電極触媒層の導電性物質であるカーボンブラック担体の体積比率が小さくなり電極触媒層の電気抵抗率や電気抵抗が大きくなる場合があるという問題点があった。

【0011】この発明はこのような問題点を解決するためになされたものであり、セル電圧・電流密度特性が高く、かつ、セル電圧の終時低下が小さく、長期寿命特性の良好な燃料電池用電極を得ることを目的とする。また、リン酸等の電解質の含浸が速やかに行われ、電気抵抗値の大きさが適正な電極触媒層を得ることも目的とする。あわせて、低コストで信頼性の高い燃料電池用電極およびその製造方法を得ることを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】この発明の請求項第1項に係る発明は、電解質を含浸したマトリックスと、このマトリックスの両側に設けられた一対の燃料極及び空気極からなる電極と、これらの電極の外側に形成された一対の燃料流路及び空気流路とから構成される単位セルをセパレータを介して複数個積層して形成された燃料電池の電極において、上記燃料極及び空気極の少なくとも一方の電極触媒層は、カーボンブラック担体に白金及び白金を除く1種以上の金属元素である灰分を担持した触媒粉末と、フッ素樹脂とからなり、上記カーボンブラック担体の体積比率は、上記電極触媒層に対して10%~25%としたものである。

【0013】この発明の請求項第2項に係る発明は、電

4

\*した触媒を結着した電極触媒層の厚さ $L$  [ $\mu m$ ]と白金量 $D$  [ $mg/cm^2$ ]とが直角座標( $D$ ,  $L$ )で表したとき、次式(4)、(5)、(6)を同時に満足する領域内にあるように電極触媒層が構成されている。

【0008】

【数2】

$$\dots\dots (4)$$

$$\dots\dots (5)$$

$$\dots\dots (6)$$

極触媒層の気孔率を50%~80%としたものである。

【0014】この発明の請求項第3項に係る発明は、電極触媒層のフッ素樹脂含有率を20%~60%としたものである。

【0015】この発明の請求項第4項に係る発明は、触媒粉末中の白金含有率を10%~40%としたものである。

【0016】この発明の請求項第5項に係る発明は、触媒粉末中の灰分含有率を15%以下としたものである。

【0017】この発明の請求項第6項に係る発明は、電極触媒層の空隙率を20%~45%としたものである。

【0018】この発明の請求項第7項に係る発明は、カーボンブラック担体を密度が $1.8 mg/cm^3$ 以上の熱処理カーボンとしたものである。

【0019】この発明の請求項第8項に係る発明は、空気極の電極触媒層の厚さを $100 \mu m \sim 350 \mu m$ としたものである。

【0020】この発明の請求項第9項に係る発明は、燃料極の電極触媒層の厚さを $50 \mu m \sim 250 \mu m$ としたものである。

【0021】この発明の請求項第10項に係る発明は、カーボンブラック担体に白金及び白金を除く1種以上の金属元素である灰分を担持した触媒粉末と、フッ素樹脂とからなる電極触媒層を、 $50^\circ C \sim 300^\circ C$ の範囲の温度及び $10 kgf/cm^2 \sim 50 kgf/cm^2$ の範囲の圧力でプレス成形する工程を含むものである。

【0022】この発明の請求項第11項に係る発明は、プレス成形前の電極触媒層を有機溶剤に侵漬し、次いで、上記電極触媒層の超音波振動を加えながら電極触媒層中の有機溶剤を抽出除去する工程を含むものである。

【0023】

【作用】この発明の請求項第1項においては、カーボンブラック担体の体積比率を所定の範囲とすることにより、空気極の電極触媒層の電圧降下とセルの $O_2$ ゲインの和を小さくし、かつセル電圧を高くする。

【0024】この発明の請求項第2項においては、電極触媒層の気孔率を所定の範囲とすることにより、電気抵抗による電圧降下等を小さくし、セル電圧を高くする。

【0025】この発明の請求項第3項においては、電極

触媒層のフッ素樹脂含有率を所定の範囲とすることにより、電気抵抗による電圧降下と $O_2$ ゲインの和を小さくし、セル電圧を高くする。

【0026】この発明の請求項第4項においては、触媒粉末中の白金含有率を所定の範囲とすることにより、電気抵抗による電圧降下と $O_2$ ゲインの和を小さくし、セル電圧を高くする。

【0027】この発明の請求項第5項においては、触媒粉末中の灰分含有率を所定の範囲以下とすることにより、電極触媒層の電気抵抗率および電気抵抗を小さくする。

【0028】この発明の請求項第6項においては、電極触媒層の空隙率を所定の範囲とすることにより、セル電圧を高くする。

【0029】この発明の請求項第7項においては、カーボンブラック担体の密度を所定の範囲とし、熱処理カーボン担体としたので、セル電圧や $O_2$ ゲインの経時特性を改善する。

【0030】この発明の請求項第8項においては、空気極の厚さを所定の範囲とすることにより、電気抵抗による電圧降下と $O_2$ ゲインの和を小さくし、セル電圧を高くする。

【0031】この発明の請求項第9項においては、燃料極の厚さを所定の範囲とすることにより、電気抵抗による電圧降下と $H_2$ ゲインの和を小さくし、セル電圧を高くする。

【0032】この発明の請求項第10項においては、電極触媒層の電気抵抗率を低くする。

【0033】この発明の請求項第11項においては、電極触媒層の電気抵抗率を低くする。

【0034】

【実施例】この発明による燃料電池用電極は、電解質を含浸したマトリックスと、このマトリックスの両側に設けられた一対の燃料極及び空気極からなる電極と、これらの電極の外側に形成された一対の燃料流路及び空気流路とから構成される単位セルをセパレータを介して複数個積層して形成された燃料電池の電極において、上記燃料極及び空気極の少なくとも一方の電極触媒層は、カーボンブラック担体に白金及び白金を除く1種以上の金属元素である灰分を担持した触媒粉末と、フッ素樹脂とからなる。

【0035】上記カーボンブラック担体の体積比率は、上記電極触媒層に対して10%~25%（さらに好ましくは15%~20%）である。これにより、電極触媒層の各組成の分配が適正化され、セル電圧-電流密度特性が高く、かつ、セル電圧の終時低下の小さい長期寿命特性の良好な燃料電池が得られる。この発明における電極触媒層は白金、灰分、熱処理カーボンブラック担体、フッ素樹脂、空孔より構成されている。ここで、電極触媒層の単位体積を考え、電極触媒層の体積は白金の体積+

灰分の体積+熱処理カーボンブラック担体の体積+フッ素樹脂+空孔の体積とする。

【0036】以下、次のように定義する。熱処理カーボンブラック担体の体積比率は熱処理カーボンブラック担体の体積/電極触媒層の体積×100[%]、（電解質含浸前の）電極触媒層の気孔率は（電極触媒層の電解質含浸前の）空孔の体積/電極触媒層の体積×100

[%]、電極触媒層の電解質占有率は（電極触媒層中の）電解質の体積/（電極触媒層の電解質含浸前の）空孔の体積×100[%]、（電解質含浸後の）電極触媒層の空隙率は（電極触媒層の）気孔率/100×（100-（電極触媒層の）電解質占有率）[%]である。

【0037】また、電極触媒層や触媒粉末の単位重量を考え、電極触媒層重量は白金の重量+灰分の重量+熱処理カーボンブラック担体の重量+フッ素樹脂の重量、触媒粉末の重量は白金の重量+灰分の重量+熱処理カーボンブラック担体の重量、フッ素樹脂含有率はフッ素樹脂の重量/電極触媒層の重量×100[%]、白金含有率（白金濃度）は白金の重量/触媒粉末の重量×100[%]、灰分含有率は灰分の重量/触媒粉末の重量×100[%]と定義する。

【0038】この発明における電極触媒層のフッ素樹脂は、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体などのうち少なくとも1種よりなるものである。この発明における電極触媒層の灰分は、ニッケル、クロム、鉄、コバルト、銅などのうち、少なくとも1種の金属よりなるものである。

【0039】この発明における電極触媒層の熱処理カーボン担体の体積比率を10~25[%]（好ましくは15~20[%]）にすることに加えて、電極触媒層の気孔率を50~80[%]（好ましくは60~70[%]）、フッ素樹脂占有率を20~60[%]（好ましくは30~50[%]）、白金濃度を10~40[%]（好ましくは15~30[%]）、灰分含有率を15[%]（好ましくは10[%]）以下、カーボンブラック担体を密度1.8[g/cm<sup>3</sup>]以上の熱処理カーボン、空隙率を20~45[%]（好ましくは25~40[%]）、空気極触媒層の厚さを100~350[μm]（好ましくは150~300[μm]）、燃料極触媒層の厚さを50~250[μm]（好ましくは100~200[μm]）とする。これにより、セル電圧-電流密度特性および、セル電圧の終時特性をより高めることができるとともに、電極触媒層へのリン酸等の電解質の含浸が速やかになる。

【0040】また、本発明の電極触媒層の製造方法は、電極触媒層を温度50~300[°C]、圧力10~50[kgf/cm<sup>2</sup>]でプレス成形し、熱処理前にアセトン等の有機溶剤に浸漬して値超音波振動を与えながら有機物を

抽出除去する工程を含むようにしたので、電極触媒層の電気抵抗率を低くでき、したがって、低コストで高信頼性の燃料電池を提供できる。

【0041】以下、実施例1～14及び比較例に基づき、この発明をさらに詳細に説明する。

実施例1. まず、燃料電池における空気極の電極触媒層を作製するために、触媒粉末とフッ素樹脂であるポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEと略す）のディスパージョンを準備した。触媒粉末は重量比で白金が20 [%]、カーボンブラック担体（以下、カーボン担体と略す）が72 [%]、ニッケルを主成分とする灰分が8 [%] のものを使用した。また、PTFEディスパージョンは、固形分のPTFEが60 [%]、分散剤が4 [%]、残部が水のものを用いた。触媒粉末の白金を担持しているカーボンは、担体に2500℃の熱処理を施した密度1.8 [g/cm<sup>3</sup>] のグラファイト化したカーボン（以下熱処理カーボンと略す）を用いた。この触媒粉末及びPTFEを用いて水性触媒ペーストを調製した。触媒ペーストを薄くフィルム状に形成後、水分を乾燥除去して電極触媒層を得た。さらに、この電極触媒層を超音波振動を与えたアセトンに20時間（以下、単に

【h】とする）浸漬して電極触媒層中の分散剤等の有機物の大部分を抽出除去して乾燥した後、最終的に360 [°C] の温度で焼成し、その後室温約20 [°C] でプレス成形を行った。

【0042】この方法で、重量比で触媒粉末/PTFE = 60/40、単位面積当たりの電極触媒層の重量（坪量）15.0 [mg/cm<sup>2</sup>] の空気極の電極触媒層を作製した。同一の方法で、重量比で白金が10 [%]、カーボン担体（熱処理カーボン）90 [%] の触媒粉末とPTFEを用いて、重量比で触媒粉末/PTFE = 60/40、坪量6.0 [mg/cm<sup>2</sup>]、気孔率65 [%] の燃料極の触媒層を作製した。空気極の電極触媒層を成形するときプレス圧力Pを変化させて、電極触媒層中のカーボン担体の体積比率Cを変化させ、このとき電極触媒体の気孔率εと厚さLを測定した。その結果を図1と図2に示す。また、電極触媒層の電気抵抗率ρと電気抵抗Rcを測定した。その結果を図3に示す。

【0043】図1によれば、プレス圧力Pの大きさによって電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cが変化している。プレス圧力Pが大きいくほどカーボン担体の体積比率Cも大きくなっている。また、図2によれば電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cが大きくなるにつれて、電極触媒層の気孔率ε及び厚さLが小さくなっている。電極触媒層の厚さLはセルのコンパクト化の点からは小さい方が好ましいが、カーボン担体の体積比率Cが10～15 [%] 以上で飽和する傾向にある。

【0044】また、同様に図3によれば、電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cが大きくなるにつれて、電極触媒層の電気抵抗率ρ及び電気抵抗Rcが小さくなって

いる。セル内部の電流分布を均一化し、ジュール損を小さく抑制するためには電気抵抗率ρは小さい方が望ましく、また、前述のセル内部抵抗Rによる電圧降下IRを小さくするためには電気抵抗Rcは小さい方が望ましいが、カーボン担体の体積比率Cが10～15 [%] 以上で飽和する傾向にある。以上、電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cを10 [%]（好ましくは15 [%]）以上の範囲に管理することにより、電極触媒層の厚さL、電気抵抗率ρ及び電気抵抗Rcの大きさを適正化できる効果がある。

【0045】次に、燃料極及び空気極の電極触媒層にカーボンペーパーを接合して、各々、燃料極及び空気極の電極としてセルに組み立てた。厚さ100 [μm] のマトリックスの両側に上記燃料極及び空気極の電極、その外側に一對の燃料流路及び空気流路を有する電解質貯蔵用リブ付多孔質カーボン板、さらにその外側に一對のセパレータ板を配してセルを組み立てた。マトリックスには空孔容積の100 [%]、電極及び多孔質カーボン板には空孔容積の約40 [%] のリン酸を含まれた。空気極には電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cを種々に変化させたものを用いた。セルを温度200 [°C] で燃料（H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=80:20）及び空気をガス利用率がそれぞれ80 [%] 及び60 [%] で供給して運転して、特性が安定してから、セル電圧E、空気極のガス拡散性の指標のO<sub>2</sub>ゲインΔE<sub>o<sub>2</sub></sub>及び空気極の電極触媒層の電圧降下IRcを測定した。いずれも電流密度Iは300 [mA/cm<sup>2</sup>] で実施した。その結果を図4及び図5に示す。

【0046】図4によれば、空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cが大きくなるにつれて、空気極の電極触媒層の電圧降下IRcは小さくなり、カーボン担体の体積比率Cが10～15 [%] 以上で飽和する傾向にある。また、空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cが大きくなるにつれて、セル運転時の空気極のガス拡散性指標のO<sub>2</sub>ゲインΔE<sub>o<sub>2</sub></sub>が大きくなり、空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cが20～25 [%] 以上で急増する傾向にある。以上より、図4からは空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cは10～25 [%]（好ましくは15～20 [%]）が望ましい範囲としての一応の目安となることが分かる。

【0047】以上の関係を総合的に調べたものが図5である。図5によれば、空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cが10～20 [%] で空気極の電極触媒層の電圧降下IRcとセルのO<sub>2</sub>ゲインΔE<sub>o<sub>2</sub></sub>の和が小さくなっている。特にカーボン担体の体積比率Cが15～20 [%] では120 [mv] 前後の小さい値となっており好ましい。これらに対応して空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cが10～25 [%] でセル電圧Eが高くなっている。特にカーボン担体の体積比率Cが15～20 [%] では650 [mv] 前後の高い値と



なっており好ましい。また、この範囲では $\partial E / \partial C$ が小さくなっておりセル電圧 $E$ がカーボン担体の体積比率 $C$ の影響を受けにくくなっている。

【0048】例えば、リン酸形燃料電池のセルを量産化するには、空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率 $C$ を10～25 [%]（好ましくは10～20 [%]）の範囲になるように制御すれば、空気極の電極触媒層の電圧降下 $IR_c$ とセル $O_2$ ゲイン $\Delta E_{O_2}$ の和が小さく、それに対応してセル電圧 $E$ が高く、しかも電圧がカーボン担体の体積比率 $C$ の影響を受けにくいものが得られるという効果がある。

【0049】実施例2。実施例1と同様な方法で電極触媒層を作製した。触媒粉末は重量比で白金が20

[%]、カーボン担体が72 [%]、ニッケルを主成分とする灰分が8 [%]のものをを用いた。カーボン担体は熱処理カーボンを用いた。重量比で触媒粉末/PTFE=60/40、坪量6.0 [mq/cm<sup>2</sup>]の燃料極の電極触媒層、及び重量比で触媒粉末/PTFE=60/40、坪量15.0 [mq/cm<sup>2</sup>]の空気極の電極触媒層を作製した。これらの燃料極及び空気極の電極触媒層を成形するときにプレス圧 $P$ を変化させて、気孔率 $\epsilon$ を変化させ、このときのカーボン担体の体積比率 $C$ と電気抵抗率 $\rho$ を測定した。その結果を図6及び図7に示す。

【0050】この実施例2では、燃料極及び空気極の電極触媒層の組成が同じため、燃料極が空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率 $C$ と電気抵抗率 $\rho$ は同じ値となった。また、図6によれば、プレス圧力 $P$ の大きさによって電極触媒層の気孔率 $\epsilon$ が変化している、プレス圧力 $P$ が大きいほど気孔率 $\epsilon$ が小さくなっている。さらに、図7によれば、燃料極及び空気極の電極触媒層の気孔率 $\epsilon$ が大きくなるにつれて電極触媒層のカーボン担体の体積比率 $C$ は小さくなり、電極触媒層の電気抵抗率 $\rho$ は大きくなっている。反対に、電極触媒層の電気抵抗率 $\rho$ は電極触媒層の気孔率 $\epsilon$ が75～80 [%]以下で小さくなり、飽和する傾向にある。また、このときの電極触媒層のカーボン担体の体積比率 $C$ は10～15 [%]以上となっている。

【0051】上記燃料極及び空気極の電極触媒層にカーボンペーパーを接合して各々、燃料極及び空気極の電極とした。これらの燃料極及び空気極の電極を実施例1と同じ条件でセルを組み立ててセルの運転を行った。200 [°C]で運転して、特性が安定してから、電流密度 $I$ が300 [mA/cm<sup>2</sup>]の状態でガス拡散性の評価を行った。燃料極のガス拡散性の指標である $H_2$ ゲイン $\Delta E_{H_2}$ と空気極のガス拡散性の指標である $O_2$ ゲイン $\Delta E_{O_2}$ を測定した。その結果をそれぞれ図8及び図9に示す。

【0052】図8は、空気極の電極触媒層の気孔率 $\epsilon$ を65 [%]一定として、燃料極の電極触媒層の気孔率 $\epsilon$ を変化させた場合のものである。燃料極の電極触媒層の気孔率 $\epsilon$ が大きくなるにつれて、セルの $H_2$ ゲイン $\Delta E$

$H_2$ が小さくなっており、燃料極の電極触媒層の気孔率 $\epsilon$ が50～55 [%]以上で飽和する傾向がある。また、このときの燃料極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率 $C$ は20～25 [%]程度となっている。

【0053】同様に図9は燃料極の電極触媒層の気孔率 $\epsilon$ を65 [%]で一定として、空気極の電極触媒層の気孔率 $\epsilon$ を変化させた場合のものである。空気極の電極触媒層の気孔率 $\epsilon$ が大きくなるにつれて、セルの $O_2$ ゲイン $\Delta E_{O_2}$ が小さくなっており、空気極の電極触媒層の気孔率 $\epsilon$ が50～55 [%]以上で飽和する傾向にある。また、このときの空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率 $C$ は20～25 [%]程度となっている。

【0054】以上、図7～図9より次のことが言える。すなわち、燃料極及び空気極の電極触媒層の気孔率 $\epsilon$ が75～80 [%]以下（カーボン担体の体積比率 $C$ が10～15 [%]程度以上）で電極触媒層の電気抵抗 $\rho$ が小さくなり望ましい。また、燃料極の電極触媒層の気孔率 $\epsilon$ が50～55 [%]以上（カーボン担体の体積比率 $C$ が20～25 [%]程度以下）でセルの $H_2$ ゲイン $\Delta E_{H_2}$ が小さくなり望ましい。さらに、空気極の電極触媒層の気孔率 $\epsilon$ が50～55 [%]以上（カーボン担体の体積比率 $C$ が20～25 [%]程度以下）でセルの $O_2$ ゲイン $\Delta E_{O_2}$ が小さくなり望ましい。

【0055】したがって、燃料極及び空気極の電極触媒層の気孔率 $\epsilon$ を50～80 [%]（好ましくは60～70 [%]程度）かつ、燃料極及び空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率 $C$ を10～25 [%]（好ましくは15～20 [%]程度）にすることにより、電極触媒層の電気抵抗率 $\rho$ が小さく、電気抵抗による電圧降下が小さいものが得られ、さらにセルの $H_2$ ゲイン $\Delta E_{O_2}$ の小さいものが得られ、セルの内部損失が小さくなり、セル電圧の高いものが得られる効果がある。

【0056】実施例3。実施例1と同様に方法で電極触媒層を作成した。すなわち、原料の触媒粉末の組成は重量比で次のものをを用いた。カーボンブラック担体は熱処理カーボンを用いた。灰分はニッケルを主成分とする金属である。試料Aは白金10 [%]、カーボン担体86 [%]、灰分 4 [%]、試料Bは白金20 [%]、カーボン担体72 [%]、灰分 8 [%]、試料Cは白金30 [%]、カーボン担体58 [%]、灰分12 [%]、試料Dは白金40 [%]、カーボン担体44 [%]、灰分16 [%]を含む。重量比で触媒粉末/PTFE=60/40、坪量15.0 [mq/cm<sup>2</sup>]の空気極の電極触媒層を作成した。これらの電極触媒層は気孔率 $\epsilon$ を変化させ、このときの電極触媒層のカーボン担体の体積比率 $C$ と電気抵抗率 $\rho$ を測定した。その結果を図10及び図11に示す。

【0057】図10によれば、空気極の電気触媒層の気孔率 $\epsilon$ が大きくなるにつれて、電極触媒層の電気抵抗率 $\rho$ が大きくなっており、その程度は原料の触媒粉末の白

金濃度の大きいものほど著しい。一方、図11によれば、空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cが大きくなるにつれて電極触媒層の電気抵抗率 $\rho$ が小さくなっているが、原料の触媒粉末の白金濃度の影響を殆ど受けずに大略1本の曲線で表せる。この図11による表示形式、すなわち、電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cに対する電気抵抗率 $\rho$ の影響を考えることにより、電極触媒層の電気抵抗、さらには電極の電気抵抗による電圧降下を見積もることが容易となる効果がある。

【0058】これらの空気極の電極触媒層にカーボンペーパを接合して空気極の電極とした。さらに、実施例1で作製した燃料極と上記空気極を用いて実施例1と同じ条件でセルを組み立ててセルの運転を行った。200℃で運転して、特性が安定してから、電流密度Iが300[mA/cm<sup>2</sup>]の状態ではガス拡散性の評価を行った。空気極のガス拡散性の指標であるO<sub>2</sub>ゲイン $\Delta E_{O_2}$ を測定した。その結果を図12に示す。図12によれば、空気極の電極触媒層の気孔率 $\varepsilon$ が大きくなるにつれて、セルのO<sub>2</sub>ゲイン $\Delta E_{O_2}$ が小さくなっているが、原料の触媒粉末の白金濃度の影響をあまり受けず、大略1本の曲線の周辺に分布している。

【0059】従って、図11により、電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cを10[%]以上(好ましくは15[%]以上)に選ぶことにより電気抵抗率 $\rho$ を小さくすることができ、図12より電極触媒層の気孔率 $\varepsilon$ を50[%]以上(好ましくは60[%]以上)に選ぶことによりセルのO<sub>2</sub>ゲイン $\Delta E_{O_2}$ を小さくすることができ、さらに、両者を組み合わせることにより電気抵抗率 $\rho$ とセルのO<sub>2</sub>ゲイン $\Delta E_{O_2}$ の両方を共に小さくすることができる相乗効果が得られる。

【0060】実施例4. 実施例1と同様の方法で電極触媒層を作製した。触媒粉末は重量比で白金が20[%]、カーボン担体が72[%]、ニッケルを主成分とする灰分が8[%]のものをを用いた。カーボン担体は熱処理カーボンを用いた。重量比で触媒粉末/PTFE=100/0~40/60に変化させ白金量が1.8[mg/cm<sup>2</sup>] 気孔率 $\varepsilon$ が65[%]の空気極の電極触媒層を作製した。触媒粉末/PTFE=60/40の場合に、電極触媒層の坪量が15[mg/cm<sup>2</sup>]である。この電極触媒層のカーボン担体の体積比率C、厚さL、電気抵抗率 $\rho$ 、及び電気抵抗R<sub>c</sub>を測定した。その結果を図13及び図14に示す。

【0061】図13によれば、空気極の電極触媒層のPTFE含有率[%](重量比)が大きくなるにつれて、カーボン担体の体積比率Cは小さくなり、反対に電極触媒層の厚さLが大きくなっている。また、PTFE含有率が20~60[%]程度の場合にカーボン担体の体積比率Cが10~25[%]程度になっている。図14によれば、空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cが大きくなるにつれて、電極触媒層の電気抵抗率 $\rho$ 及

び電気抵抗R<sub>c</sub>が小さくなっており、カーボン担体の体積比率Cが15~20[%]程度以上で飽和する傾向にある。これらの空気極の電極触媒層にカーボンペーパを接合して空気極の電極とした。

【0062】さらに、実施例1で作製した燃料極と上記空気極を用いて実施例1と同じ条件でセルを組み立ててセルの運転を行った。200℃で運転して、特性が安定してから電流密度Iが300[mA/cm<sup>2</sup>]の状態ではセル電圧E、空気極のガス拡散性の指標であるO<sub>2</sub>ゲイン $\Delta E_{O_2}$ 及び空気極の電極触媒層の電圧降下IR<sub>c</sub>を測定した。その結果を図15及び図16に示す。図15によれば、空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cが大きくなるにつれて、空気極の電極触媒層の電圧降下IR<sub>c</sub>は小さくなり、カーボン担体の体積比率Cが10~15[%]程度以上で飽和する傾向にある。また、空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cが大きくなるにつれて、セル運転時の空気極のガス拡散性指標のO<sub>2</sub>ゲイン $\Delta E_{O_2}$ が大きくなり、空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cが20~25[%]程度以上で急増する傾向にある。

【0063】以上より、図15からは、空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cは10~25[%]程度、好ましくは15~20[%]程度が望ましいことが分かる。以上の関係を総合的に調べたものが図16である。図16によれば、空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cが10~25[%]程度で空気極の電極触媒層の電圧降下IR<sub>c</sub>とセルのO<sub>2</sub>ゲイン $\Delta E_{O_2}$ の和が小さくなっている。特にカーボン担体の体積比率Cが15~20[%]程度では110[mV]前後の小さい値となっており好ましい。以上に対応して、空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cが10~25[%]程度でセル電圧が高くなっている。特にカーボン担体の体積比率Cが15~20[%]程度では650[mV]前後の高い値となっており好ましい。

【0064】したがって、空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cを10~25[%]程度(好ましくは15~20[%]程度)の範囲に管理することにより、空気極の電極触媒層の電圧降下IR<sub>c</sub>とセルのO<sub>2</sub>ゲイン $\Delta E_{O_2}$ の和を小さく、それに対応して、セル電圧Eを高くすることができるという効果がある。具体的には図13により、空気極の電極触媒層のPTFE含有率(重量比)を20~60[%]程度(好ましくは30~50[%]程度)の範囲に管理することにより、カーボン担体の体積比率Cが10~25[%]程度(好ましくは15~20[%]程度)の範囲に管理され上記の効果が得られる。

【0065】例えば、リン酸型燃料電池のセルを量産化する場合には、空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cを10~25[%]程度(好ましくは15~20[%]程度)の範囲になるように電極触媒層のPTF

E含有率を制御すれば、電極触媒層作製時にPTFE含有率に若干の変動があっても製作されたセルはセル電圧が高く、しかもバラツキの小さいものが得られるという効果がある。

【0066】実施例5. 実施例1と同様の方法で電極触媒層を作製した。触媒粉末は重量比で白金が20

[%]、カーボン担体が72[%]、ニッケルを主成分とする灰分が8[%]のものをを用いた。カーボン担体は熱処理カーボンを用いた。重量比で触媒粉末/PTFE = 60/40で気孔率 $\epsilon$ が65[%]でカーボン担体の体積比率Cが19.3[%]の空気極の電極触媒層を作製した。電極触媒層の厚さLを50~400 [ $\mu$ m]に変化させて作製した。これらの空気極の電極触媒層にカーボンペーパーを接合して空気極の電極とした。さらに実施例1で作製した燃料極と上記空気極を用いて実施例1と同じ条件でセルを組み立ててセルの運転を行った。200 [°C]で運転して特性が安定してから電流密度Iが300 [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]の状態セル電圧E、空気極のガス拡散性の指標である $\text{O}_2$ ゲイン $\Delta E_{\text{O}_2}$ 及び空気極の電極触媒層の電圧降下IRcを測定した。その結果を図17及び図18に示す。

【0067】セル電圧を高めるために、電極触媒層の厚さを厚くして白金量を増加させる方法が従来より知られている。図17及び図18はそれに対応するものである。図17によれば、空気極の電極触媒層の厚さLに比例して空気極の電極触媒層の電圧降下IRcは大きくなっている。一方、セルの $\text{O}_2$ ゲイン $\Delta E_{\text{O}_2}$ は電極触媒層の厚さLが300~350 [ $\mu$ m]以上で急増している。以上の関係を総合的に調べたものが図18である。図18によれば、空気極の電極触媒層の厚さLが300~350 [ $\mu$ m]以上で、空気極の電極触媒層の電圧降下IRcとセルの $\text{O}_2$ ゲイン $\Delta E_{\text{O}_2}$ の和が急増している。空気極の電極触媒層の厚さを厚くしてセル電圧を高くすることを期待しているわけであるが、上記の理由により、セル電圧は空気極の電極触媒層の厚さLが100~350 [ $\mu$ m]程度の範囲で高くなっている。特に、空気極の電極触媒層の厚さLが150~300 [ $\mu$ m]程度の範囲では650 [mv]前後の高い値となっており好ましい。

【0068】したがって、空気極の電極触媒層の厚さLを100~350 [ $\mu$ m]程度（好ましくは150~300 [ $\mu$ m]程度）の範囲に制御することにより高いセル電圧のものが得られ、本発明の効果をより高めることができる。また、空気極の電極触媒層の必要な触媒量を適正化することにより触媒の使用にむだがなくなり、セルのコスト低減に貢献できる効果がある。

【0069】実施例6. 実施例1と同様な方法で電極触媒層を作製した。触媒粉末は重量比で白金が20

[%]、カーボン担体が72[%]、ニッケルを主成分とする灰分が8[%]のものをを用いた。カーボン担体は

熱処理カーボンを用いた。重量比で触媒粉末/PTFE = 60/40、坪量15.0 [ $\text{mg}/\text{cm}^2$ ]、気孔率 $\epsilon$ が65[%]、カーボン担体の体積比率Cが19.3[%]の空気極の電極触媒層を作製した。この空気極の電極触媒層にカーボンペーパーを接合して空気極の電極とした。同じようにして、重量比で触媒粉末/PTFE = 60/40、気孔率 $\epsilon$ が65[%]、カーボン担体の体積比率Cが19.3[%]の燃料極の電極触媒層を作製した。電極触媒層の厚さLを30~350 [ $\mu$ m]に変化させて作製した。これらの燃料極の電極触媒層にカーボンペーパーを接合して燃料極の電極とした。

【0070】さらに、上記燃料極と空気極を用いて実施例1と同じ条件でセルを組み立ててセルの運転を行った。200 [°C]で運転して特性が安定してから電流密度Iが300 [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]の状態燃料極のガス拡散性の指標である $\text{H}_2$ ゲイン $\Delta E_{\text{H}_2}$ 及び燃料極の電極触媒層の電圧降下IRcを測定した。その結果を図19及び図20に示す。セル電圧を高めるために、電極触媒層の厚さを厚くして白金量を増加させる方法が従来より知られている。図19及び図20はそれに対応するものである。図19によれば燃料極の電極触媒層の厚さLに比例して燃料極の電極触媒層の電圧降下IRcは大きくなっている。一方、セルの $\text{H}_2$ ゲイン $\Delta E_{\text{H}_2}$ は電極触媒層の厚さLが200~250 [ $\mu$ m]以上で急増している。

【0071】以上の関係を総合的に調べたものが図20である。図20によれば、燃料極の電極触媒層の厚さLが200~250 [ $\mu$ m]以上で、燃料極の電極触媒層の電圧降下IRcとセルの $\text{H}_2$ ゲイン $\Delta E_{\text{H}_2}$ の和が急増している。燃料極の電極触媒層の厚さを厚くしてセル電圧を高くすることを期待しているわけであるが、上記の理由により、セル電圧は燃料極の電極触媒層の厚さLが50~250 [ $\mu$ m]程度の範囲で高くなっている。特に、燃料極の電極触媒層の厚さLが100~200 [ $\mu$ m]程度の範囲では650 [mv]前後の高い値となっており好ましい。したがって、燃料極の電極触媒層の厚さLを50~250 [ $\mu$ m]程度（好ましくは100~200 [ $\mu$ m]程度）の範囲に制御することにより高いセル電圧のものが得られ、本発明の効果をより高めることができる。また、燃料極の電極触媒層の必要な触媒量を適正化することにより触媒の使用にむだがなくなり、セルのコスト低減に貢献できる効果がある。

【0072】実施例7. 実施例1と同様な方法で7種の電極触媒層を作製した。原料の触媒粉末は組成の重量比で次のものをを用いた。白金濃度は5~50 [%]である。カーボン担体は熱処理カーボンを用いた。灰分はニッケルを主成分とする金属である。試料Eは白金5 [%]、カーボン担体93 [%]、灰分2 [%]、試料Fは白金10 [%]、カーボン担体86 [%]、灰分4 [%]、試料Gは白金15 [%]、カーボン担体79 [%]、灰分6 [%]、試料Hは白金20 [%]、

カーボン担体72 [%]、灰分 8 [%]、試料Iは白金30 [%]、カーボン担体58 [%]、灰分12 [%]、試料Jは白金40 [%]、カーボン担体44 [%]、灰分16 [%]、試料Kは白金50 [%]、カーボン担体30 [%]、灰分20 [%]を含む。

【0073】重量比で触媒粉末/PTFE=60/40、坪量15.0 [mq/cm<sup>2</sup>]の空気極の電極触媒層を作製した。これらの電極触媒層は気孔率 $\varepsilon$ を変化させ、このときの電極触媒層の電気抵抗率 $\rho$ 及び電気抵抗Rcを測定した。その結果を図21及び図22に示す。図21によれば、空気極の電極触媒層の触媒粉末の白金濃度が大きくなるにつれて電極触媒層の電気抵抗率 $\rho$ が大きくなっており、その程度は気孔率 $\varepsilon$ の大きいものほど大きい。触媒粉末の白金濃度が40 [%]以上で電極触媒層の電気抵抗率 $\rho$ が急増する傾向にある。

【0074】さらに、図22によれば、空気極の電極触媒層の触媒粉末の白金濃度が大きくなるにつれて、空気極の電極触媒層の電気抵抗Rcが大きくなっており、その程度は気孔率 $\varepsilon$ の大きいものほど大きい。触媒粉末の白金濃度が30~40 [%]程度以上で電極触媒層の電気抵抗Rcが急増する傾向にある。したがって、空気極の電極触媒層の触媒粉末の白金濃度が40 [%]程度以下(好ましくは30 [%]程度以下)の範囲のものを使用することにより電極触媒層の電気抵抗率 $\rho$ 及び電気抵抗Rcを小さくできるのでセル内部の電流分布を均一化し、ジュール損を小さく抑制でき、本発明の効果をより高めることができる。

【0075】また、空気極の電極触媒層の触媒粉末の白金濃度を適正化することにより、高コストの必要以上の高白金濃度の触媒を使用するむだがなくセルのコスト低減に貢献できる効果がある。これらの空気極の電極触媒層のうち、気孔率 $\varepsilon$ が65 [%]のものに、カーボンペーパーを接合して空気極の電極とした。さらに実施例1で作製した燃料極と上記空気極を用いて実施例1と同じ条件でセルを組み立ててセルの運転を行った。200 [°C]で運転して特性が安定してから電流密度Iが300 [mA/cm<sup>2</sup>]の状態セル電圧E、空気極のガス拡散性の指標であるO<sub>2</sub>ゲイン $\Delta E_{O_2}$ 及び空気極の電極触媒層の電圧降下IRcを測定した。その結果を図23及び図24に示す。

【0076】図23によれば、空気極の電極触媒層の触媒粉末の白金濃度が大きくなるにつれて、空気極の電極触媒層の電圧降下IRcが大きくなり、触媒粉末の白金濃度が30~40 [%]程度以上で急増する傾向にある。また、空気極の電極触媒層の触媒粉末の白金濃度が大きくなるにつれて、セル運転時の空気極のガス拡散性指標のO<sub>2</sub>ゲイン $\Delta E_{O_2}$ が大きくなっており、空気極の電極触媒層の触媒粉末の白金濃度が30~40 [%]程度以上で急増する傾向にある。以上により、図23からは空気極の電極触媒層の触媒粉末の白金濃度40 [%]

程度以下、好ましくは30 [%]以下が望ましいことが分かる。

【0077】以上の関係を総合的に調べたものが図24である。図24によれば、空気極の電極触媒層の触媒粉末の白金濃度が30~40 [%]程度以上で空気極の電極触媒層の電圧降下IRcとセルのO<sub>2</sub>ゲイン $\Delta E_{O_2}$ の和が急増している。以上に対応して空気極の電極触媒層の触媒粉末の白金濃度が30~40 [%]程度以下でセル電圧が高くなっている。触媒粉末の白金濃度が10 [%]程度以下では電極触媒層中の白金量が少ないため、セル電圧は低くなっている。空気極の電極触媒層の触媒粉末の白金濃度を大きくしてセル電圧を高くすることを期待しているわけであるが、上記の理由によりセル電圧は空気極の電極触媒層の触媒粉末の白金濃度が10~40 [%]程度の範囲で高くなっている。特に、空気極の電極触媒層の触媒粉末の白金濃度が15~30 [%]程度の範囲では650 [mV]前後の高い値となっており好ましい。

【0078】したがって、空気極の電極触媒層の触媒粉末の白金濃度を10~40 [%]程度(好ましくは、15~30 [%]程度)の範囲にすることにより高いセル電圧のものが得られ、本発明の効果をより高めることができる。また、空気極の電極触媒層の触媒粉末の白金濃度を適正化することにより、高コストの必要以上の高白金濃度の触媒を使用するむだがなく、セルのコスト低減に貢献できる効果がある。

【0079】実施例8、実施例1と同様な方法で電極触媒層を作製した。触媒粉末は重量比で白金が20

[%]、カーボン担体が72 [%]、ニッケルを主成分とする灰分が8 [%]のものをを用いた。カーボン担体は熱処理カーボンを用いた。重量比で触媒粉末/PTFE=100/0~10/90に変化させ白金量が1.8 [mq/cm<sup>2</sup>]の空気極の電極触媒層を作製した。触媒粉末/PTFE=60/40の場合に、電極触媒層の坪量が15 [mq/cm<sup>2</sup>]であり、気孔率 $\varepsilon$ が65 [%]のとき、カーボン担体の体積比率が19.3 [%]である。これらの電極触媒層は気孔率 $\varepsilon$ を変化させ、このときの電極触媒層の電気抵抗率 $\rho$ 及び電極触媒層の厚さLを測定した。その結果を図25~図30に示す。

【0080】図25によれば、空気極の電極触媒層のPTFE含有率が大きくなるにつれて、電極触媒層の電気抵抗率 $\rho$ が大きくなっており、その程度は気孔率 $\varepsilon$ の大きいものほど大きい。電極触媒層のPTFE含有率が50~60 [%]程度以上で電極触媒層の電気抵抗率 $\rho$ が急増する傾向にある。また、図26によれば空気極の電極触媒層のPTFE含有率が大きくなるにつれて、電極触媒層の厚さLが大きくなっており、その程度は気孔率 $\varepsilon$ の大きいものほど大きい。電極触媒層のPTFE含有率が50~60 [%]程度以上で電極触媒層の厚さLが急増する傾向にある。

【0081】さらに、図27によれば、空気極の電極触媒層のPTFE含有率が大きくなるにつれて、電極触媒層の電気抵抗 $R_c$ が大きくなっており、その程度は気孔率 $\varepsilon$ の大きいものほど大きい。電極触媒層のPTFE含有率が50～60[%]程度以上で電極触媒層の電気抵抗 $R_c$ が著しく急増する傾向にある。図28～図30によれば、空気極の電極触媒層の気孔率 $\varepsilon$ が大きくなるにつれて、電極触媒層の電気抵抗率 $\rho$ 、電極触媒層の厚さ $L$ 、電極触媒層の電気抵抗 $R_c$ が大きくなっており、その程度は電極触媒層のPTFE含有率が大きいものほど大きい。電極触媒層の気孔率 $\varepsilon$ が70～75[%]程度以上で電極触媒層の電気抵抗率 $\rho$ 、電極触媒層の厚さ $L$ 、電極触媒層の電気抵抗 $R_c$ が急増する傾向にある。

【0082】したがって、空気極の電極触媒層のPTFE含有率を60[%]程度（好ましくは50[%]程度）以下、気孔率 $\varepsilon$ を70[%]程度以下にすることにより、電極触媒層の電気抵抗率 $\rho$ を小さくできるので、セル内部の電流分布を均一化し、ジュール損を小さく抑制でき、本発明の効果をより高めることができる。また、空気極の電極触媒層のPTFE含有率を60[%]程度（好ましくは50[%]程度）以下、気孔率 $\varepsilon$ を70[%]程度以下にすることにより、電極触媒層の厚さ $L$ を薄くできセル及び燃料電池スタックのコンパクト化に貢献できる効果がある。

【0083】さらに、空気極の電極触媒層のPTFE含有率を60[%]程度（好ましくは50[%]程度）以下、気孔率 $\varepsilon$ を70[%]程度以下にすることにより、電極触媒層の電気抵抗 $R_c$ 及びその電圧降下 $IR_c$ を小さくできる効果がある。尚、空気極の電極触媒層のPTFE含有率の下限値については実施例4の図13～図16より20[%]程度（好ましくは30[%]程度）以上が望ましい。また、フッ素樹脂の例としてPTFEについて述べたが、フッ素樹脂がテトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体などであっても同様の効果を奏するのは勿論である。

【0084】実施例9. 実施例1と同様な方法で8種の電極触媒層を作製した。原料の触媒粉末は、組成の重量比で次のものを用いた。白金濃度は20[%]、灰分はニッケルを主成分とする金属であり、カーボン担体は熱処理カーボンを用いた。試料Lは白金20[%]、カーボン担体80[%]、灰分0[%]、試料Mは白金20[%]、カーボン担体76[%]、灰分4[%]、試料Nは白金20[%]、カーボン担体72[%]、灰分8[%]、試料Oは白金20[%]、カーボン担体68[%]、灰分12[%]、試料Pは白金20[%]、カーボン担体64[%]、灰分16[%]、試

料Qは白金20[%]、カーボン担体60[%]、灰分20[%]、試料Rは白金20[%]、カーボン担体56[%]、灰分24[%]、試料Sは白金20[%]、カーボン担体52[%]、灰分28[%]を含む。

【0085】重量比で触媒粉末/PTFE=60/40、坪量15.0[mq/cm<sup>2</sup>]、白金量1.8[mq/cm<sup>2</sup>]の空気極の電極触媒層を作製した。これらの電極触媒層は気孔率 $\varepsilon$ を変化させ、このときの電極触媒層の電気抵抗率 $\rho$ 及び電気抵抗 $R_c$ を測定した。その結果を図31及び図32に示す。図31によれば、空気極の電極触媒層の灰分含有率が大きくなるにつれて、電極触媒層の電気抵抗率 $\rho$ が大きくなっており、その程度は気孔率 $\varepsilon$ の大きいものほど大きい。電極触媒層の灰分含有率が10～15[%]程度以上で電極触媒層の電気抵抗率 $\rho$ が急増する傾向にある。また、図32によれば、空気極の電極触媒層の灰分含有率が大きくなるにつれて、電極触媒層の電気抵抗 $R_c$ が大きくなっており、その程度は気孔率 $\varepsilon$ の大きいものほど大きい。電極触媒層の灰分含有率が10～15[%]程度以上で電極触媒層の電気抵抗 $R_c$ が急増する傾向にある。

【0086】したがって、空気極の電極触媒層の灰分含有率を15[%]程度（好ましくは10[%]程度）以下にすることにより電極触媒層の電気抵抗率 $\rho$ を小さくできるのでセル内部の電流分布を均一化し、ジュール損を小さく抑制でき、本発明の効果をより高めることができる。また、空気極の電極触媒層の灰分含有率を15[%]程度（好ましくは10[%]程度）以下にすることにより電極触媒層の電気抵抗 $R_c$ 、さらには電極触媒層の電圧降下 $IR_c$ を小さくできる効果がある。なお、本実施例では灰分としてニッケルの場合について述べたが、灰分が、クロム、鉄、コバルト、銅やそれらの合金であっても同様の効果を奏するのは勿論である。

#### 【0087】比較例

比較のために、図44に示す従来の電極触媒層の構成図を用いて、従来技術により電極触媒層を作成した。図44に示す斜線の領域内のほぼ中央になるように仕様を決めた。図44において、触媒粉末の白金濃度（白金担持量、重量比）を30[%]、電極触媒層のPTFE含有率（重量比）を50[%]、電極触媒層の白金量を2.7[mq/cm<sup>2</sup>]、厚さを110[μm]とした。

比較例A. 触媒粉末は重量比で白金が30[%]、カーボン担体が58[%]、ニッケルを主成分とする灰分が12[%]のものを用いた。カーボン担体は熱処理カーボンを用いた。作製した電極触媒層の体積比率は次のようであった。

【0088】

【表1】

19

20

項 目	重量比 [%]	体積比率 [%]
白 金	15	1.2
灰 分	6	1.2
カーボン担体	29	26.3
PTFE	50	37.7
空孔 (気孔)	0	33.6
合 計	100	100

【0089】気孔率 $\varepsilon$ は33.6 [%]、電気抵抗率 $\rho$ は1.04 [ $\Omega$ cm]であった。

比較例B、触媒粉末は重量比で白金が30 [%]、カーボン担体が70 [%]、灰分を含まないものを用いた。カーボン担体は熱処理カーボンを用いた。作製した電極触媒層の体積比率は次のようであった。

【0090】

【表2】

項 目	重量比 [%]	体積比率 [%]
白 金	15	1.2
灰 分	0	0
カーボン担体	35	31.8
PTFE	50	37.7
空孔 (気孔)	0	29.3
合 計	100	100

【0091】気孔率 $\varepsilon$ は29.3 [%]、電気抵抗率 $\rho$  \*

項 目	重量比 [%]	体積比率 [%]
白 金	12.0	0.5
灰 分	4.8	0.5
カーボン担体	43.2	19.4
PTFE	40.0	14.9
空孔 (気孔)	0	64.7
合 計	100	100

【0094】この実施例では坪量は15.0 [mg/cm<sup>2</sup>]、気孔率 $\varepsilon$ は64.7 [%]、電気抵抗率 $\rho$ は2.07 [ $\Omega$ cm]であった。本実施例のものは比較例に比較して電気抵抗率 $\rho$ が若干大きいものの、気孔率 $\varepsilon$ が約2倍となっていた。本実施例及び比較例Aの空気極の電極触媒層にカーボンペーパーを接合して空気極の電極とした。さらに、実施例1で作製した燃料極と上記2種の空気極を用いて実施例1と同じ条件でセルを組み立ててセルの運転を行った。セルの組み立て前に上記2種の空気極の電極触媒層及び燃料極の電極触媒層にリン酸を塗布した。リン酸は各々の電極触媒層の空孔容積の約40 [%]を占有する量を塗布した。リン酸は濃度が約100 [%]、温度が約120 [°C]のものを塗布した。

【0095】リン酸塗布後、燃料極の電極触媒層には約

10\*は0.68 [ $\Omega$ cm]であった。以上のように比較例A及びBでは、電極触媒層中の灰分の有無にかかわらず、従来技術によって作製した電極触媒層の気孔率 $\varepsilon$ は非常に小さく約30 [%]であった。また、電極触媒層中に灰分を含むものは含まないものよりも電気抵抗率 $\rho$ が大きくなっていた。

【0092】実施例10、比較例と比較するために本発明の方法で電極触媒層を作製した。仕様は実施例1~9の結果より次のように決めた。触媒粉末の白金濃度を20 [%]、電極触媒層のPTFE含有率(重量比)を40 [%]、電極触媒層の白金量を1.8 [mg/cm<sup>2</sup>]、厚さを185 [ $\mu$ m]とした。触媒粉末は重量比で白金が20 [%]、カーボン担体が72 [%]、ニッケルを主成分とする灰分が8 [%]のものをを用いた。カーボン担体は熱処理カーボンを用いた。作製した電極触媒層の体積比率は次のようであった。

【0093】

【表3】

1 [h]で含浸が完了した。また、本実施例により作製した電極触媒層には約2 [h]で含浸が完了したが、比較例Aにより作製した電極触媒層には20 [h]以上の時間を含浸に要した。これは比較例Aにより作製した電極触媒層はPTFE含有率が50 [%]と高く、撥水性が強く、かつ気孔率が33.6 [%]と小さく緻密であり、リン酸が含浸しにくかったためである。一方、本実施例により作製した電極触媒層はPTFE含有率が40 [%]と撥水性が適正であり、気孔率も64.7 [%]と適正な値であり、短時間でリン酸の含浸が完了したためである。200 [°C]で電流密度Iが300 [mA/cm<sup>2</sup>]の状態では約2500 [h]運転後セル電圧-電流密度特性をとった。さらに、電流密度Iが300 [mA/cm<sup>2</sup>]の状態では、継続して運転して2種のセルのセル電圧

一運転時間特性及び $O_2$ ゲイン-運転時間特性を評価した。これらの結果を図33～35に示す。

【0096】図33は、燃料( $H_2 : CO_2 = 80 : 20$ )及び空気のガス利用率をそれぞれ80 [%]及び60 [%]に調整しつつセル電圧-電流密度特性をとったものであり、セルの空気極の電極触媒層を比較例Aにより作製したものはセル電圧が低電流密度で高く、高電流密度で低くなっている。また、本実施例により作製したものはセル電圧が低電流密度で低く、高電流密度で高くなっている。これはセルの空気極の電極触媒層を比較例Aにより作製したものは空気極の電極触媒層の白金量が2.7 [mq/cm<sup>2</sup>]と多いので、低電流密度でセル電圧が高いが気孔率33.6 [%]と低く、ガス拡散性が悪いので、高電流密度ではセル電圧が低くなっている。一方、電極触媒層を本実施例により作製したものは、空気極の電極触媒層の白金量が1.8 [mq/cm<sup>2</sup>]と少ないので、低電流密度でセル電圧が低い気孔率が64.7 [%]と高く、ガス拡散性が良いので高電流密度ではセル電圧が高くなっている。

【0097】図34によれば、セルの空気極の電極触媒層を比較例Aにより作製したものは本実施例により作製したものに比較してセル電圧が運転初期では高いが約2000 [h]後には反転して低くなり、その後のセル電圧の経時特性が悪くなっている。一方、電極触媒層を本実施例で作製したものはセル電圧が運転初期では若干低いものの約2000 [h]以降は極めて安定な経時特性を示している。これらに対応して図35によれば、セルの空気極の電極触媒層を比較例Aにより作製したものは、空気極のガス拡散性の指標である $O_2$ ゲインが経時的に増加している。一方、電極触媒層を本実施例で作製したものは、空気極のガス拡散性の指標である $O_2$ ゲインの経時的増加が少ない。したがって、本実施例により作製した空気極の電極触媒層を用いると電極触媒層内の構造が適正化されているので、セル電圧-電流密度特性が高くなるとともに、空気極のガス拡散性の指標である $O_2$ ゲインの経時的増加が少ないという効果がある。

【0098】実施例11. 実施例1と同様の方法で電極触媒層を作製した。触媒粉末は重量比で白金が20 [%]、カーボン担体が72 [%]、ニッケルを主成分とする灰分が8 [%]のものをを用いた。カーボン担体は熱処理カーボンを用いた。重量比で触媒粉末/PTFE = 60/40、坪量15 [mq/cm<sup>2</sup>]、気孔率が約90 [%]のものを作製した。この電極触媒層を5分割し、プレス成形した。プレスは温度が20 [°C]から300 [°C]まで変えられるものを準備した。電極触媒層の仕上がり寸法で気孔率 $\varepsilon$ やカーボン担体の体積比率Cが計画値になるように電極触媒層の周囲にスペーサ用のシムを入れて各々の電極触媒層を20、50、100、200、300 [°C]の5条件でプレス成形した。プレス圧力は10～100 [kgf/cm<sup>2</sup>]の範囲で調整した。

【0099】例えば、プレス温度が20 [°C]のものは100 [kgf/cm<sup>2</sup>]、50 [°C]のものは50 [kgf/cm<sup>2</sup>]、100 [°C]のものは30 [kgf/cm<sup>2</sup>]、200 [°C]のものは20 [kgf/cm<sup>2</sup>]、300 [°C]のものは10 [kgf/cm<sup>2</sup>]程度の面圧でそれぞれ5分間加圧してプレス成形した。プレス成形後の電極触媒層の気孔率 $\varepsilon$ やカーボン担体の体積比率Cが計画値とあっていることを確認した後、電気抵抗率 $\rho$ を測定した。その結果を図36に示す。図36によれば、電極触媒層を50～300 [°C]の温度でプレス成形すれば、カーボン担体の体積比率Cが同じであるにもかかわらず、電極触媒層の電気抵抗率 $\rho$ が20 [°C]程度の室温でプレス成形する場合より小さくなっている。

【0100】これはプレス成形温度を室温以上にあげることににより、プレス成形時に電極触媒層中のPTFEが流動しやすくなる等、PTFEの挙動に差が生じているためと考えられる。以上のように、室温以上の温度、例えば、50～300 [°C]の温度で電極触媒層をプレス成形することにより、電極触媒層をプレスする圧力を10～50 [kgf/cm<sup>2</sup>]に低くすることができるとともに、カーボン担体の体積比率Cや気孔率 $\varepsilon$ が一定である条件下で電極触媒層の電気抵抗率 $\rho$ を小さくでき、本発明の効果をより高めることができる。

【0101】実施例12. 実施例1と同様の方法で電極触媒層を作製した。触媒粉末は重量比で白金が20 [%]、カーボン担体が72 [%]、ニッケルを主成分とする灰分が8 [%]のものをを用いた。ただし、カーボン担体は熱処理カーボンであるものと熱処理を施していないカーボン(非熱処理カーボンと略す)の2種を用いた。重量比で触媒粉末/PTFE = 60/40、坪量15 [mq/cm<sup>2</sup>]、気孔率が約65 [%]のものを作製した。この種の電極触媒層にカーボンペーパーを接合して空気極の電極とした。さらに実施例1で作製した燃料極と上記2種の空気極を用いて実施例1と同じ条件でセルを組み立ててセルの運転を行った。200 [°C]で電流密度Iが300 [mA/cm<sup>2</sup>]の状態約10,000 [h]運転し、セル電圧Eの経時変化を測定した。

【0102】図37に示すように、空気極の電極触媒層のカーボン担体に熱処理カーボンを用いたものは初期650 [mv]、途中660 [mv]まで上昇し、最終655 [mv]、非熱処理カーボンを用いたものは初期660 [mv]、最終600 [mv]程度であった。また、参考のため、図38に示すように、途中セルの $O_2$ ゲイン $\Delta E_{O_2}$ の経時変化を測定した。この運転試験前と運転試験後に上記セルの空気極の電極触媒層の厚さL及び電気抵抗率 $\rho$ 、電気抵抗Rcを測定した。これらの結果を図39～図41に示す。

【0103】運転試験の前後でカーボン担体の減量进行分析したところ、空気極の電極触媒層のカーボン担体に熱処理カーボンを用いたものはほとんど減量がなかった

が、非熱処理カーボンを用いたものは重量で25 [%]以上減量して、カーボン担体の体積比率Cが減少していた。これは非熱処理カーボンが熱処理カーボンに比較してセル運転中に腐食して消失しやすいためである。このため、図39に示すように、空気極の電極触媒層のカーボン担体に熱処理カーボンを用いたものが運転試験の前後で電極触媒層の厚さLがほぼ一定なのに対し、非熱処理カーボンを用いたものは電極触媒層の厚さLが20 [%]近く薄くなっている。これは実質的に電極触媒層の気孔に占めるリン酸の占有率が上昇しガスの拡散性が低下することを意味しており、図37や図38に示すようにセル電圧Eの低下や空気極のガス拡散性の指標である $O_2$ ゲイン $\Delta E_{O_2}$ の増加の原因となっている。

【0104】図40によれば、空気極の電極触媒層のカーボン担体に熱処理カーボンを用いたものが運転試験の前後で電極触媒層の電気抵抗率 $\rho$ がほぼ一定であるのに対し、非熱処理カーボンを用いたものは運転試験前の電気抵抗率 $\rho$ が大きく、運転試験後はさらに大きくなっている。図41の電極触媒層の電気抵抗 $R_c$ についても同様ながいえる。本発明の効果を有効に引き出すためには、運転前のセルの電極触媒層のカーボン担体の体積比率C、気孔率 $\epsilon$ 、電気抵抗率 $\rho$ 等で表される電極触媒層の内部構造や物性が運転中経時的にあまり変化しないことが重要である。したがって、本実施例では、電極触媒層のカーボン担体に熱処理カーボンを用いて、セル運転中のカーボン担体の腐食による消失を抑制することにより、電極触媒層の内部構造や物性の経時変化が少なくできるので、セル電圧Eや $O_2$ ゲイン $\Delta E_{O_2}$ の経時変化が改善され、本発明の効果をより高めることができる。

【0105】実施例13. 実施例1と同様の方法で電極触媒層を作製した。触媒粉末は重量比で白金が20 [%]、カーボン担体が72 [%]、ニッケルを主成分とする灰分が8 [%]のものをを用いた。カーボンブラック担体は熱処理カーボンを用いた。仕込みベースで重量比で触媒粉末/PTFE=60/40、坪量15 [mq/cm<sup>2</sup>]のものを計画した。電極触媒層は製造途中に分散剤等の有機物の添加剤が加えられているのでこれらの影響について検討してみた。まず、電極触媒層の熱処理前にアセトンで上記添加剤を洗浄したものと洗浄しないものの2種を作製した。アセトンの洗浄は電極触媒層をアセトンに20 [h]浸漬し、アセトンに超音波振動を与えながら行った。

【0106】約360 [°C]の最終焼成後、完成した上記2種の電極触媒層の電気抵抗率 $\rho$ を測定した。その結果を図42に示す。また、電極触媒層作製途中の熱処理前にアセトン洗浄をしなかったものはアセトン洗浄したものの約70 [%]にカーボン担体の重量及び体積が減少していた。一方、アセトン洗浄したものは計画通りの坪量となっていた。図42によれば、電極触媒層の作製途中にアセトン洗浄しないものはアセトンで洗浄したも

のに比較して電気抵抗率 $\rho$ が1~2 [ $\Omega$ cm]程度大きくなっている。

【0107】これは、電極触媒層の作製途中にアセトンで洗浄していないものは、最終焼成時に電極触媒層に含まれている白金と有機物の添加剤が反応してカーボン担体の一部を消失させたためである。一方、アセトンで洗浄したものは、残存している有機物の添加剤の量が減少しているため最終焼成等の熱処理でカーボン担体の消失が抑制されているため、電極触媒層の体積比率Cが大きく維持されている。本発明の効果を引き出すためには電極触媒層の内部構造を計画通りに実現させることが重要である。したがって、本実施例では、電極触媒層の作製途中の熱処理前にアセトン洗浄を実施して電極触媒層中の有機物の添加剤の残存量を減少させ、電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cを適正な状態に維持できるので本発明の効果をより高めることができる。尚、本実施例ではアセトンを使用したが、その他の有機溶剤も使用できるのは勿論である。

【0108】実施例14. 実施例1と同様の方法で電極触媒層を作製した。実施例2と同じく触媒粉末は重量比で白金が20 [%]、カーボン担体が72 [%]、ニッケルを主成分とする灰分が8 [%]のものをを用いた。カーボン担体は熱処理カーボンを用いた。重量比で触媒粉末/PTFE=60/40、坪量6.0 [mq/cm<sup>2</sup>]の燃料極の電極触媒層、及び重量比で触媒粉末/PTFE=60/40、坪量15.0 [mq/cm<sup>2</sup>]の空気極の電極触媒層を作製した。上記燃料極及び空気極の電極触媒層の気孔率 $\epsilon$ を65 [%]にしてカーボンペーパーに接合して、それぞれ、燃料極及び空気極の電極とした。

【0109】さらに、実施例1と同じ条件でセルを組み立ててセルの運転を行った。ただし、空気極の電極触媒層のリン酸塗布量は、空気極の電極触媒層のリン酸占有率を10~90 [%]に変化させた。温度200 [°C]、電流密度Iが300 [mA/cm<sup>2</sup>]で運転し、特性が安定してから、燃料( $H_2$ : $CO_2$ =80:20)及び空気をガス利用率をそれぞれ80 [%]、及び60 [%]に調整しつつ、電流密度Iを100~800 [mA/cm<sup>2</sup>]に変化させその時のセル電圧Eを測定した。これを図43に示す。リン酸占有率が小さ過ぎるとリン酸が不足し、反対に大き過ぎるとガスの拡散が悪くなるので、これがセル電圧に反映している。図43によれば、空気極の電極触媒層のリン酸占有率が30~70 [%]の範囲ではセル電圧が高い。特に、リン酸占有率が40~60 [%]の範囲ではセル電圧が最大値を示しており好ましい。リン酸占有率のかわりに空隙率で表示したのが図44である。

【0110】図44によれば、リン酸含浸後の空気極の電極触媒層の空隙率が20~45 [%]の範囲ではセル電圧が高い。特に、空隙率が25~40 [%]の範囲ではセル電圧が最大値を示しており好ましく、燃料電池の



コスト低減のためには、電流密度を高くとれることが必要であり、本実施例のように、 $400 [\text{mA}/\text{cm}^2]$  以上の高電流密度でも電極触媒層の空隙率を  $20 \sim 45$

[%] (好ましくは  $25 \sim 40$  [%]) に制御することにより安定して負荷をとれることは、本発明の効果をより高めることができる。

【0111】なお、この実施例では、空気極について述べたが、燃料極についても応用できることは勿論である。また、この発明の実施例について、主として空気極について述べたが、燃料極に対しても同様に適用応用できることは勿論である。さらに、触媒金属として白金について述べたが、白金以外のパラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム等の触媒金属を含有する場合についても同様に適用応用できることは勿論である。

【0112】

【発明の効果】以上説明したとおり、この発明の請求項第1項は、電解質を含浸したマトリックスと、このマトリックスの両側に設けられた一対の燃料極及び空気極からなる電極と、これらの電極の外側に形成された一対の燃料流路及び空気流路とから構成される単位セルをセパレータを介して複数個積層して形成された燃料電池の電極において、上記燃料極及び空気極の少なくとも一方の電極触媒層は、カーボンブラック担体に白金及び白金を除く1種以上の金属元素である灰分を担持した触媒粉末と、フッ素樹脂とからなり、上記カーボンブラック担体の体積比率は、上記電極触媒層に対して  $10 \sim 25$

[%] (好ましくは  $15 \sim 20$  [%]) としたので、セル電圧-電流密度特性および、セル電圧の経時特性をより高めることができるとともに、電極触媒層へのリン酸等の電解質の含浸が速やかになるという効果を奏する。さらに、電気抵抗による電圧降下を  $\text{O}_2$  ゲインの和を小さくできセル電圧を高くできるという効果を奏する。

【0113】この発明の請求項第2項は、電極触媒層の気孔率を  $50 \sim 80$  [%] (好ましくは  $60 \sim 70$  [%]) としたので、電気抵抗による電圧降下、 $\text{H}_2$  ゲイン、 $\text{O}_2$  ゲインが小さくなり、セル電圧を高くできるという効果を奏する。

【0114】この発明の請求項第3項は、電極触媒層のフッ素樹脂含有率を  $20 \sim 60$  [%] (好ましくは  $30 \sim 50$  [%]) としたので、電気抵抗による電圧降下と  $\text{O}_2$  ゲインの和を小さくできセル電圧を高くできるという効果を奏する。

【0115】この発明の請求項第4項は、電極触媒層の触媒粉末の白金(含有率)濃度を  $10 \sim 40$  [%] (好ましくは  $15 \sim 30$  [%]) としたので、電気抵抗による電圧降下と  $\text{O}_2$  ゲインの和を小さくできセル電圧を高くできるという効果を奏する。

【0116】この発明の請求項第5項は、電極触媒層の触媒粉末の灰分含有率を  $15$  [%] (好ましくは  $10$

[%]) 以下としたので、電気抵抗率および電気抵抗を小さくできるという効果を奏する。

【0117】この発明の請求項第6項は、電極触媒層の空隙率を  $20 \sim 45$  [%] (好ましくは  $25 \sim 40$  [%]) としたので、セル電圧を高くできるという効果を奏する。

【0118】この発明の請求項第7項は、電極触媒層の触媒粉末のカーボンブラック担体を密度  $1.8 [\text{g}/\text{cm}^3]$  以上の熱処理カーボン担体としたので、セル電圧や  $\text{O}_2$  ゲインの経時特性が改善されるという効果を奏する。

【0119】この発明の請求項第8項は、空気極触媒層の厚さを  $100 \sim 350 [\mu\text{m}]$  (好ましくは  $150 \sim 300 [\mu\text{m}]$ ) としたので、電気抵抗による電圧降下と  $\text{O}_2$  ゲインの和を小さくでき、セル電圧を高くできるという効果を奏する。

【0120】この発明の請求項第9項は、燃料極触媒層の厚さを  $50 \sim 250 [\mu\text{m}]$  (好ましくは  $100 \sim 200 [\mu\text{m}]$ ) としたので、電気抵抗による電圧降下と  $\text{H}_2$  ゲインの和を小さくできセル電圧を高くすることができるという効果を奏する。

【0121】この発明の請求項第10項は、電極触媒層を  $50 \sim 300 [^\circ\text{C}]$  の範囲の温度、 $10 \sim 50 [\text{kgf}/\text{cm}^2]$  の範囲の圧力でプレス成形する工程を含むので、電極触媒層の電気抵抗率を低くできるという効果を奏する。

【0122】この発明の請求項第11項は、プレス成形前にアセトン等の有機溶剤に浸漬して超音波振動を与えながら、有機物を抽出除去する工程を含むので、電極触媒層の電気抵抗率を低くできしたがって、低コストで高信頼性の燃料電池を提供できるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例1におけるプレス圧力と空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率との関係を示す線図である。

【図2】この発明の実施例1における空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率と気孔率および厚さとの関係を示す線図である。

【図3】この発明の実施例1における空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率と電気抵抗率および電気抵抗との関係を示す線図である。

【図4】この発明の実施例1における空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率と電圧降下およびセルの  $\text{O}_2$  ゲインとの関係を示す線図である。

【図5】この発明の実施例1における空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率と電圧降下+セルの  $\text{O}_2$  ゲインおよびセル電圧との関係を示す線図である。

【図6】この発明の実施例2におけるプレス圧力と燃料極および空気極の電極触媒層の気孔率との関係を示す線図である。

【図 7】この発明の実施例 2 における燃料極および空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率と電気抵抗率および気孔率との関係を示す線図である。

【図 8】この発明の実施例 2 における燃料極の電極触媒層の気孔率とセルの  $H_2$  ゲインおよびカーボン担体の体積比率との関係を示す線図である。

【図 9】この発明の実施例 2 における空気極の電極触媒層の気孔率とセルの  $O_2$  ゲインおよびカーボン担体の体積比率との関係を示す線図である。

【図 10】この発明の実施例 3 における空気極の電極触媒層の気孔率と電気抵抗率との関係を示す線図である。

【図 11】この発明の実施例 3 における空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率と電気抵抗率との関係を示す線図である。

【図 12】この発明の実施例 3 における空気極の電極触媒層の気孔率とセルの  $O_2$  ゲインとの関係を示す線図である。

【図 13】この発明の実施例 4 における空気極の電極触媒層の PTFE 含有率と厚さとの関係を示す線図である。

【図 14】この発明の実施例 4 における空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率と電気抵抗率および電気抵抗との関係を示す線図である。

【図 15】この発明の実施例 4 における空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率と電圧降下およびセルの  $O_2$  ゲインとの関係を示す線図である。

【図 16】この発明の実施例 4 における空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率と電圧降下+セルの  $O_2$  ゲインおよびセル電圧との関係を示す線図である。

【図 17】この発明の実施例 5 における空気極の電極触媒層の厚さと電圧降下およびセルの  $O_2$  ゲインとの関係を示す線図である。

【図 18】この発明の実施例 5 における空気極の電極触媒層の厚さと電圧降下+セルの  $O_2$  ゲインおよびセル電圧との関係を示す線図である。

【図 19】この発明の実施例 6 における燃料極の電極触媒層の厚さと電圧降下およびセルの  $H_2$  ゲインとの関係を示す線図である。

【図 20】この発明の実施例 6 における燃料極の電極触媒層の厚さと電圧降下+セルの  $H_2$  ゲインおよびセル電圧との関係を示す線図である。

【図 21】この発明の実施例 7 における空気極の電極触媒層の触媒粉末の白金濃度と電気抵抗率との関係を示す線図である。

【図 22】この発明の実施例 7 における空気極の電極触媒層の触媒粉末の白金濃度と電気抵抗との関係を示す線図である。

【図 23】この発明の実施例 7 における空気極の電極触媒層の触媒粉末の白金濃度と電圧降下およびセルの  $O_2$  ゲインとの関係を示す線図である。

【図 24】この発明の実施例 7 における空気極の電極触媒層の触媒粉末の白金濃度と電圧降下+セルの  $O_2$  ゲインおよびセル電圧との関係を示す線図である。

【図 25】この発明の実施例 8 における空気極の電極触媒層の PTFE 含有率と電気抵抗率との関係を示す線図である。

【図 26】この発明の実施例 8 における空気極の電極触媒層の PTFE 含有率と厚さとの関係を示す線図である。

【図 27】この発明の実施例 8 における空気極の電極触媒層の PTFE 含有率と電気抵抗との関係を示す線図である。

【図 28】この発明の実施例 8 における空気極の電極触媒層の気孔率と電気抵抗率との関係を示す線図である。

【図 29】この発明の実施例 8 における空気極の電極触媒層の気孔率と厚さとの関係を示す線図である。

【図 30】この発明の実施例 8 における空気極の電極触媒層の気孔率と電気抵抗との関係を示す線図である。

【図 31】この発明の実施例 9 における空気極の電極触媒層の灰分含有率と電気抵抗率との関係を示す線図である。

【図 32】この発明の実施例 9 における空気極の電極触媒層の灰分含有率と電気抵抗との関係を示す線図である。

【図 33】この発明の実施例 10 におけるセル電圧-電流密度特性を示す線図である。

【図 34】この発明の実施例 10 におけるセル電圧-運転時間特性を示す線図である。

【図 35】この発明の実施例 10 におけるセルの  $O_2$  ゲイン-運転時間特性を示す線図である。

【図 36】この発明の実施例 11 におけるプレス成形温度と空気極の電極触媒層の電気抵抗率との関係を示す線図である。

【図 37】この発明の実施例 12 におけるセル電圧-運転時間特性を示す線図である。

【図 38】この発明の実施例 12 におけるセルの  $O_2$  ゲイン-運転時間特性を示す線図である。

【図 39】この発明の実施例 12 における空気極の電極触媒層の厚さを示す線図である。

【図 40】この発明の実施例 12 における空気極の電極触媒層の電気抵抗率を示す線図である。

【図 41】この発明の実施例 12 における空気極の電極触媒層の電気抵抗を示す線図である。

【図 42】この発明の実施例 13 における空気極の電極触媒層の気孔率と電気抵抗率との関係を示す線図である。

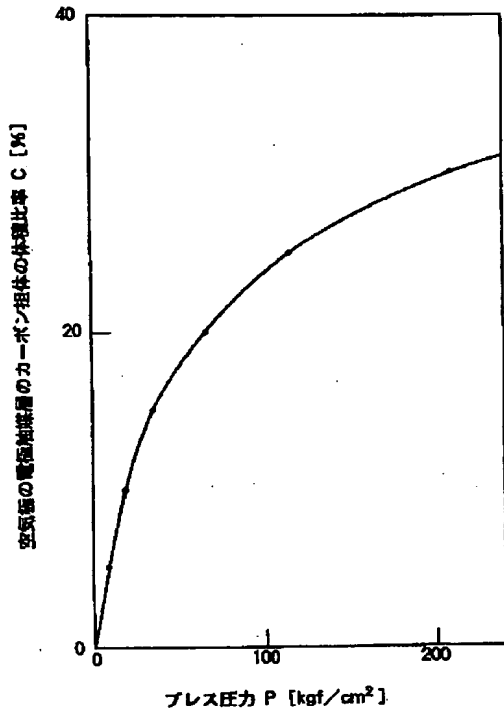
【図 43】この発明の実施例 14 における空気極の電極触媒層のリン酸占有率とセル電圧との関係を示す線図である。

【図 44】この発明の実施例 14 における空気極の電極

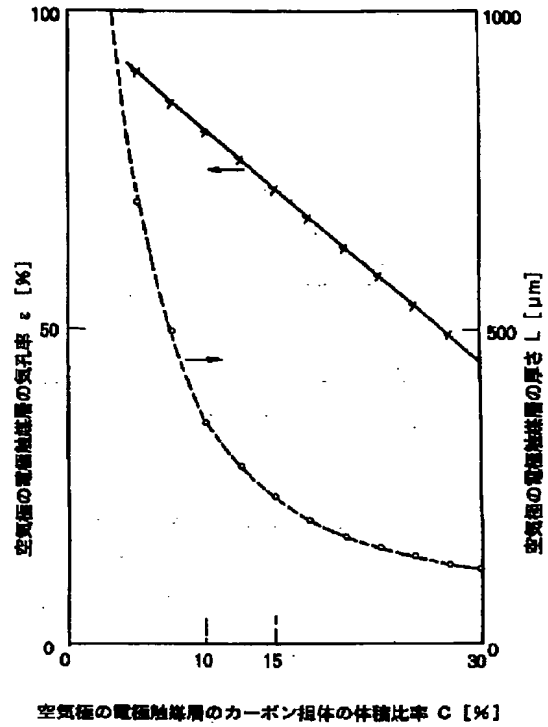
触媒層の空隙率とセル電圧との関係を示す線図である。 \* を示す線図である。

【図45】従来の電極触媒層の白金量と厚さの最適領域\*

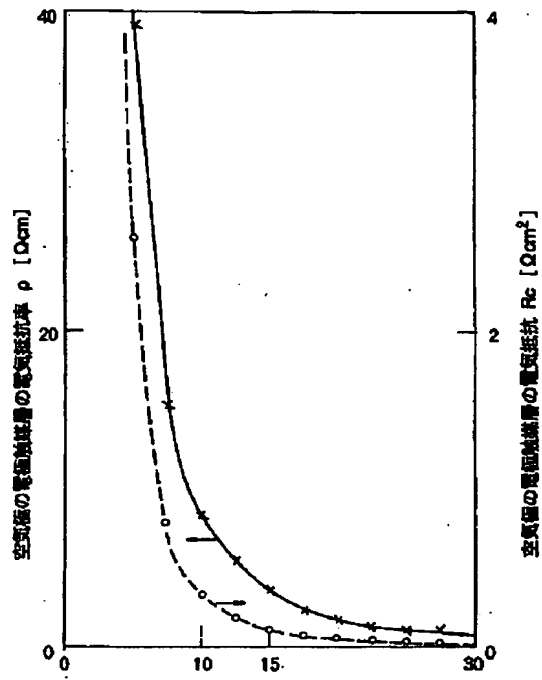
【図1】



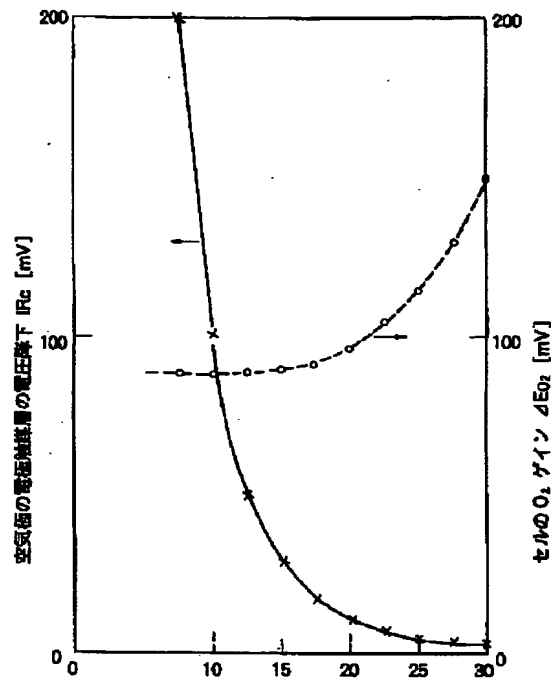
【図2】



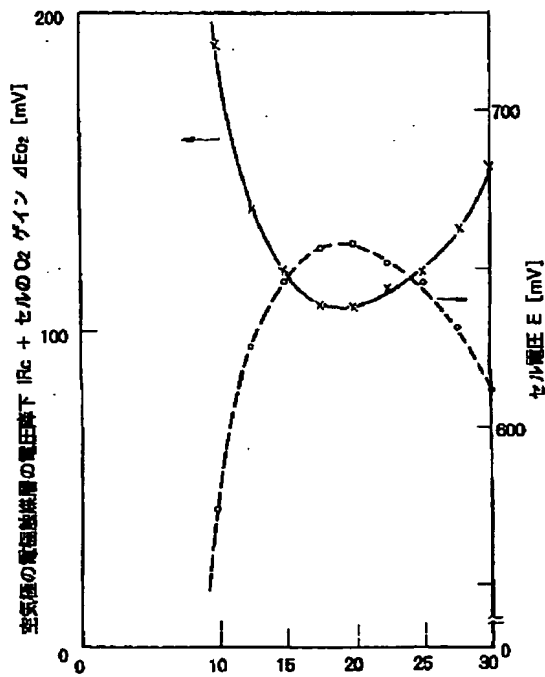
【図3】

空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率  $C$  [%]

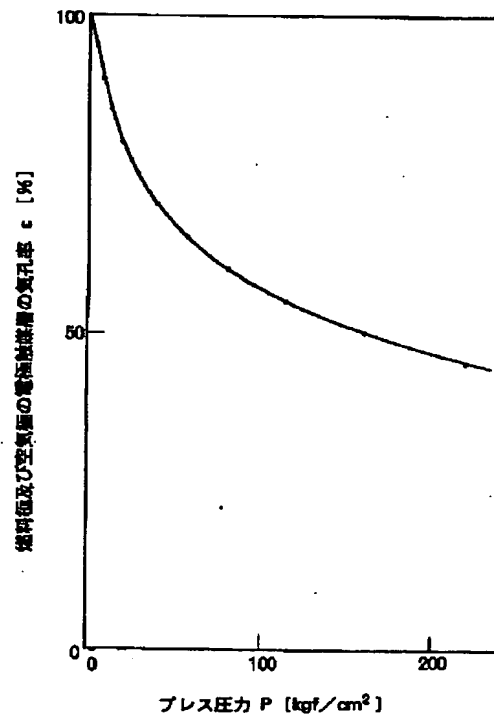
【図4】

空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率  $C$  [%]

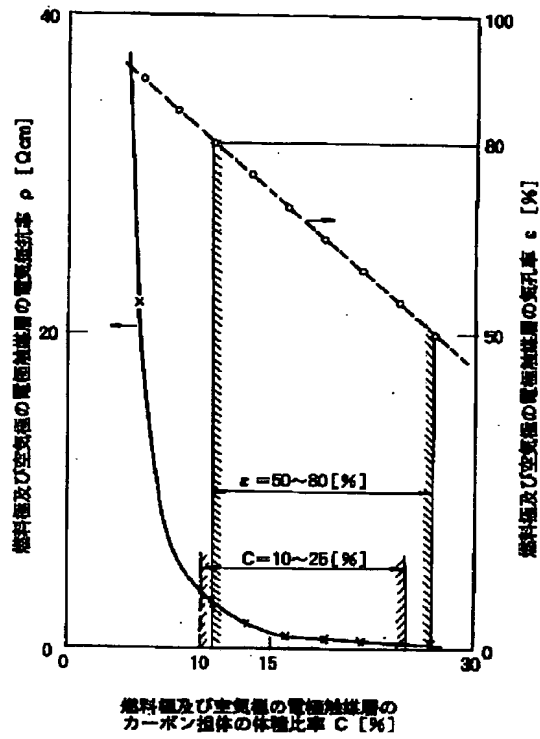
【図5】

空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率  $C$  [%]

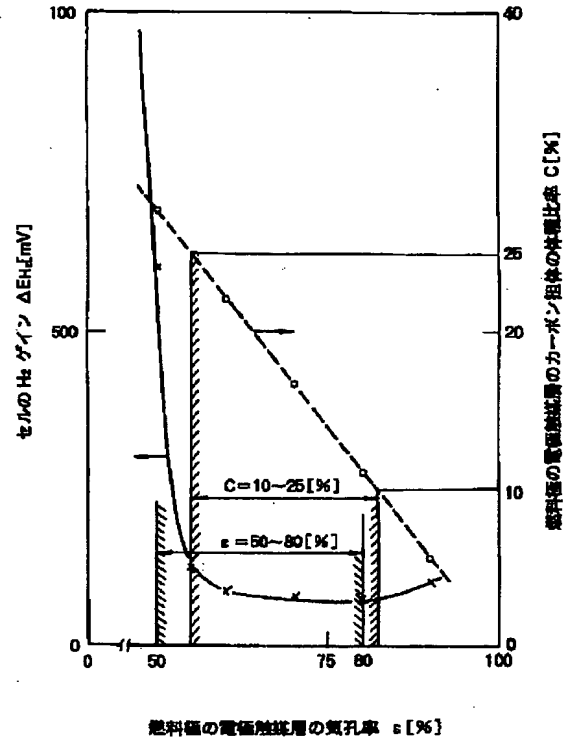
【図6】

プレス圧力  $P$  [kgf/cm<sup>2</sup>]

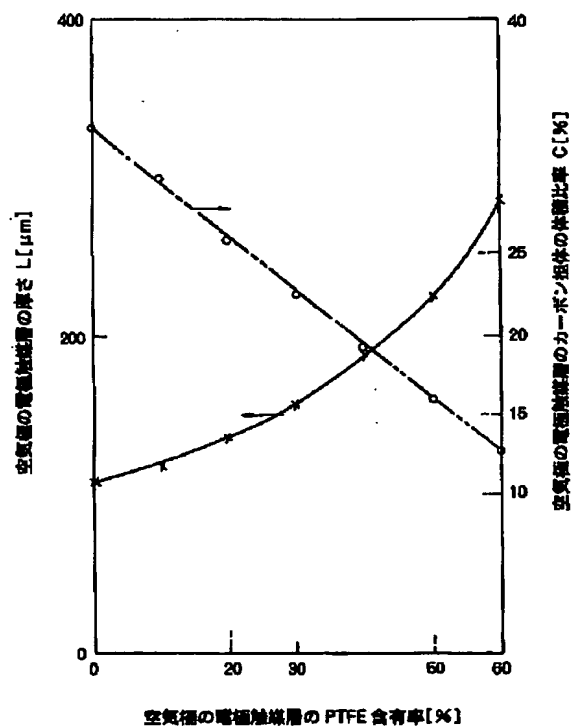
【図7】



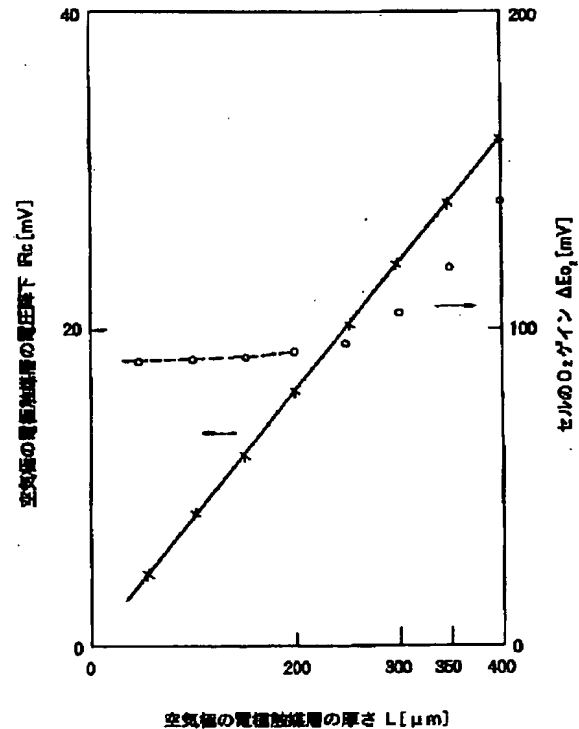
【図8】



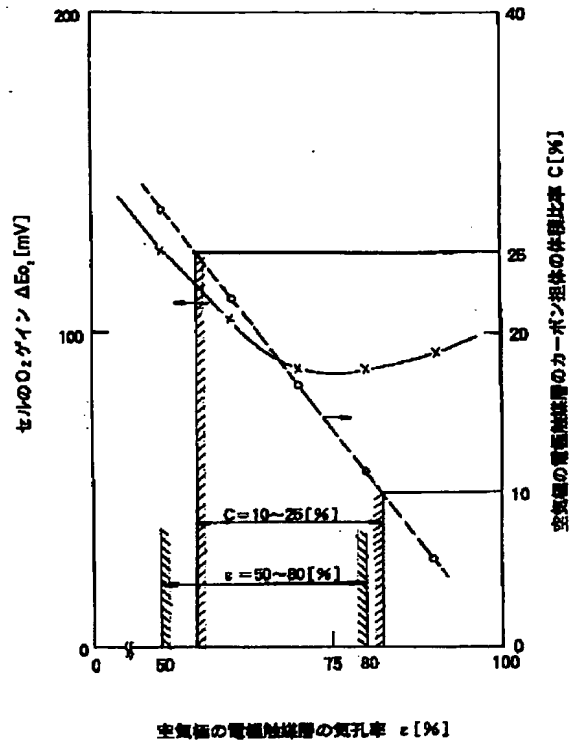
【図13】



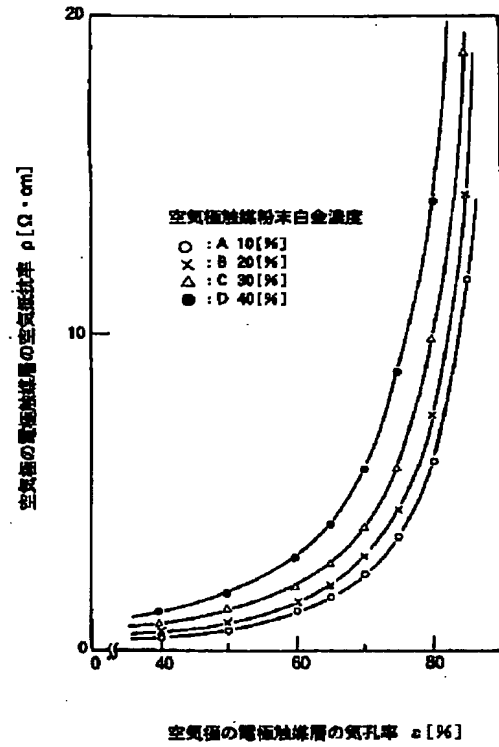
【図17】



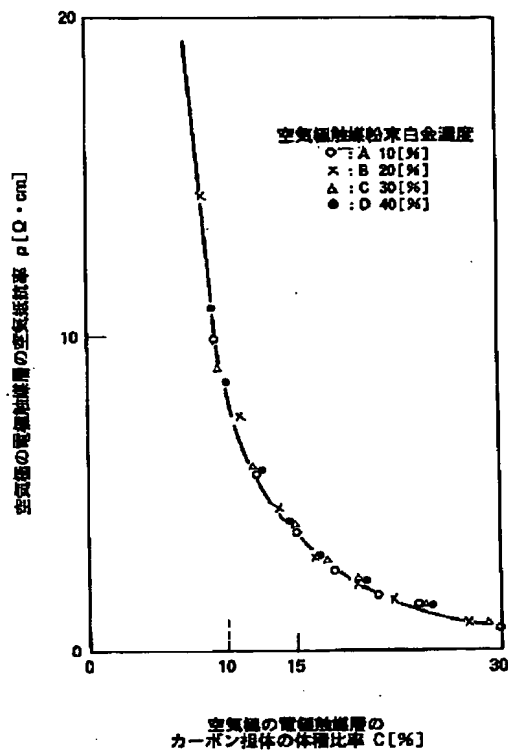
【図9】



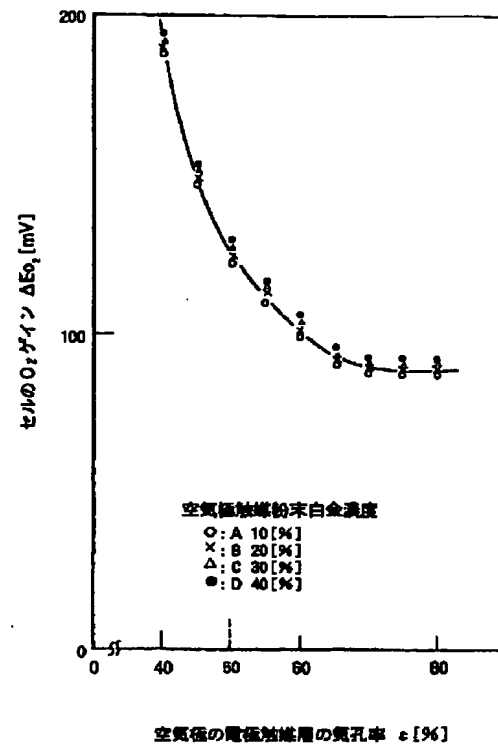
【図10】



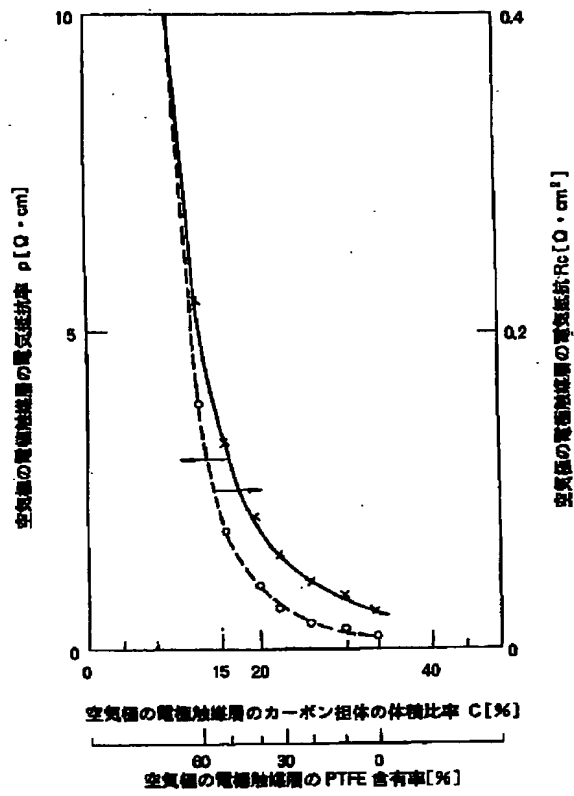
【図11】



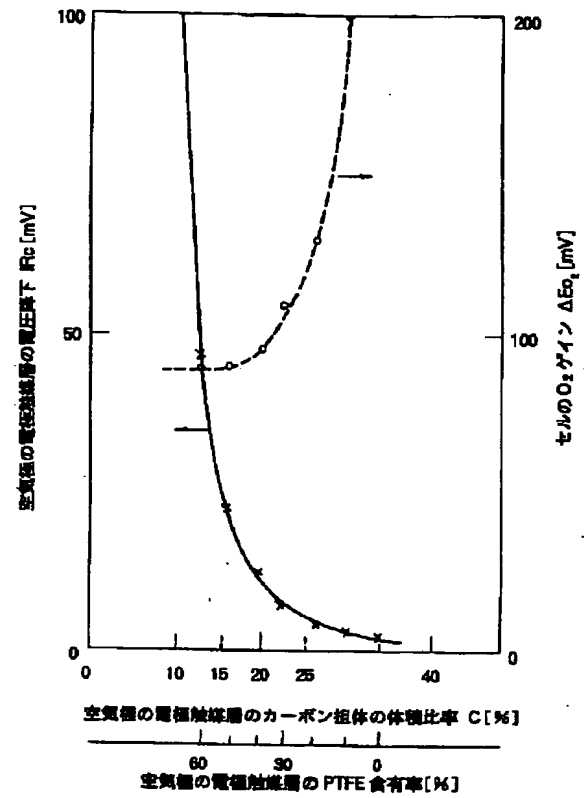
【図12】



【図14】

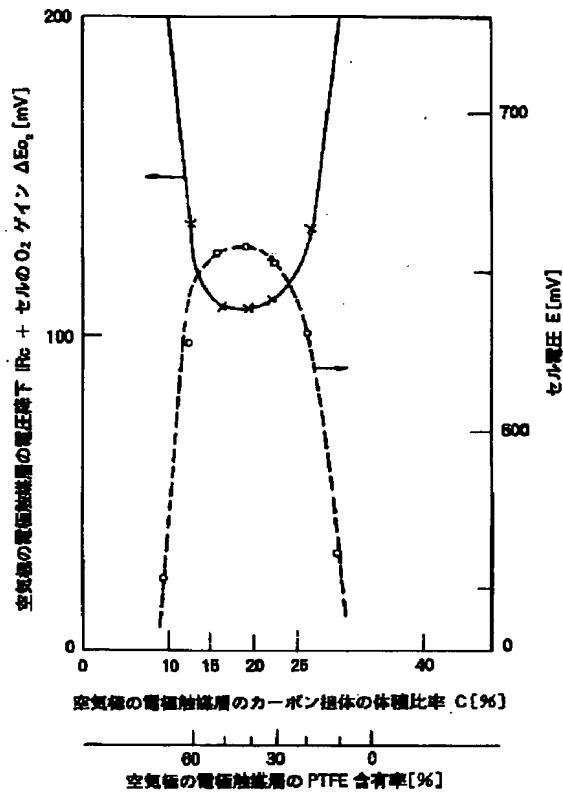


【図15】

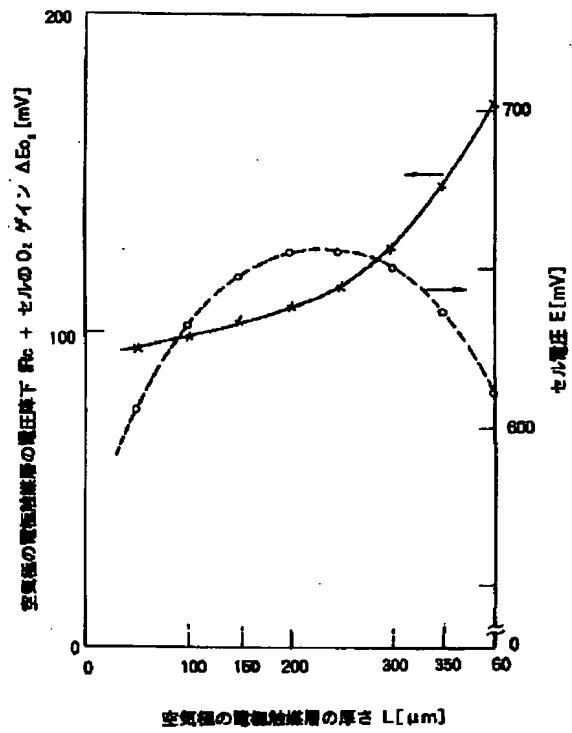




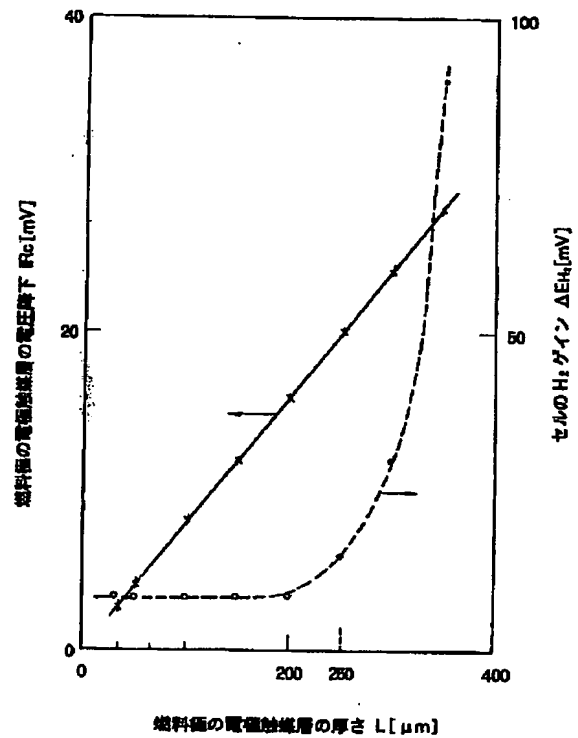
【図16】



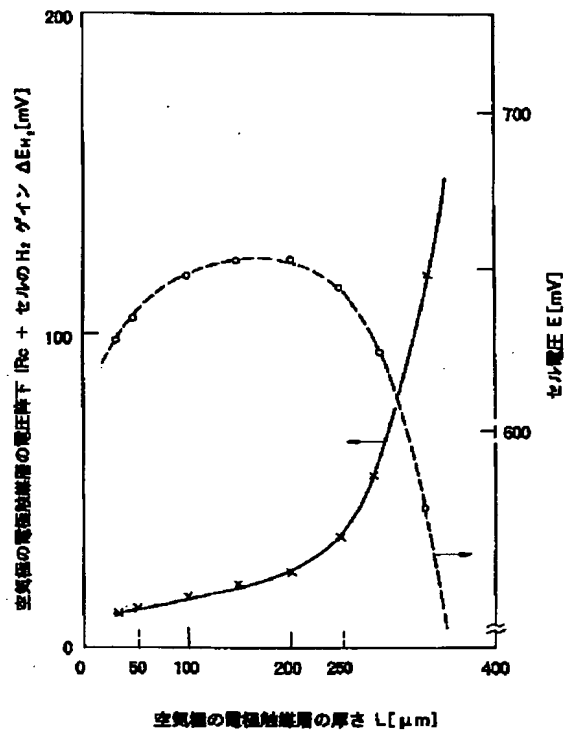
【図18】



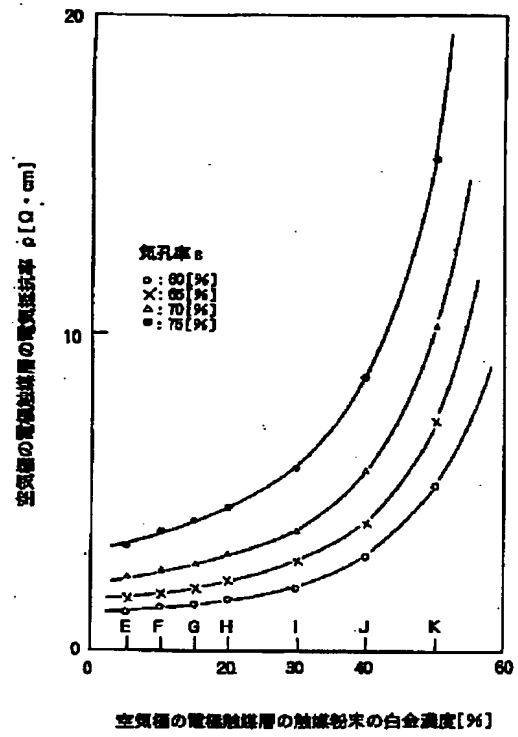
【図19】



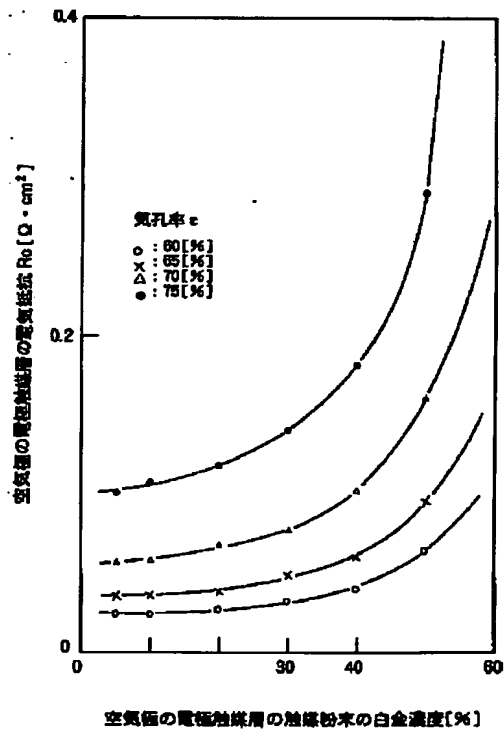
【図20】



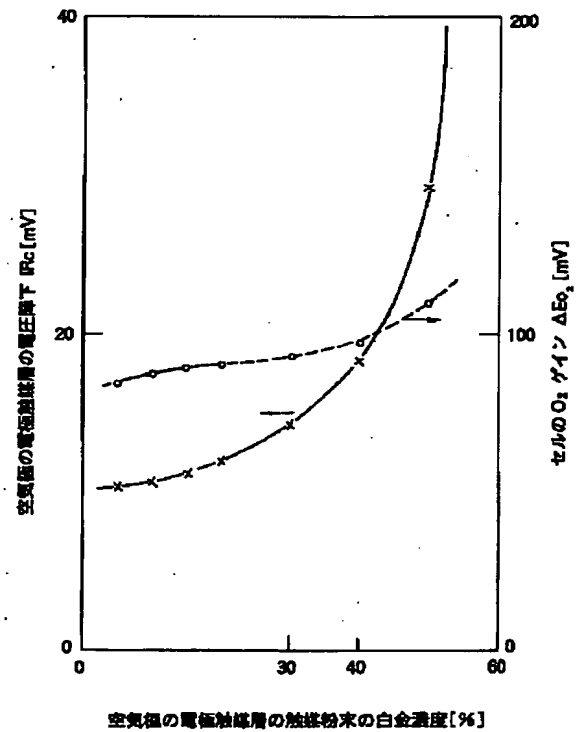
【図21】



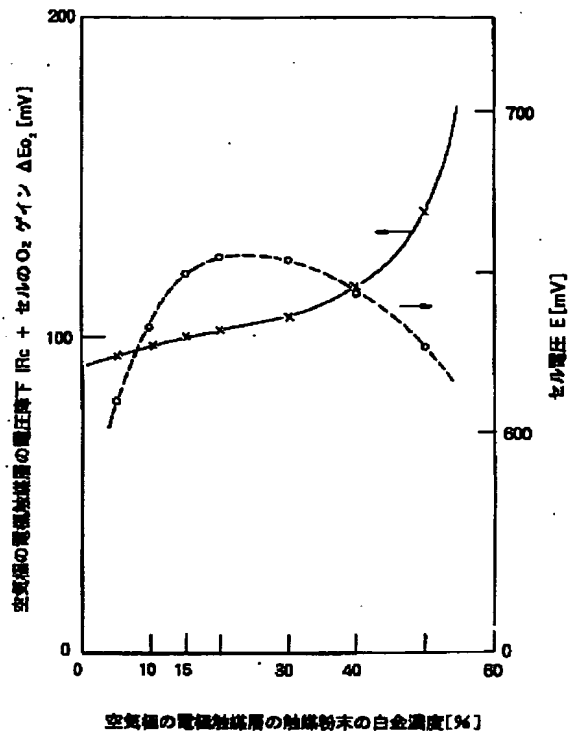
【図22】



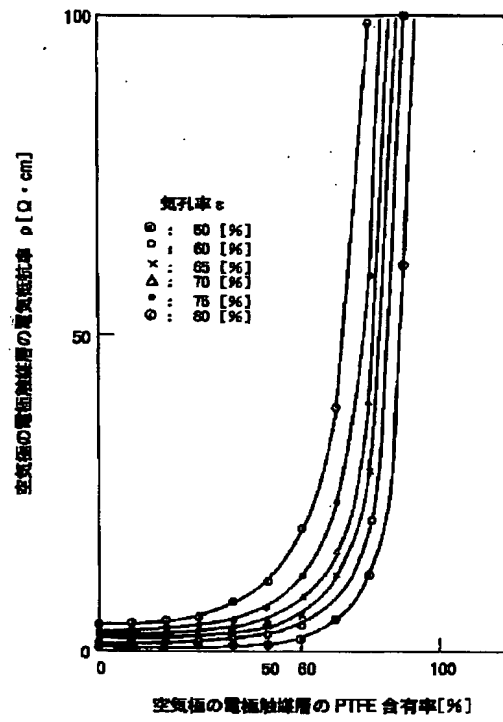
【図23】



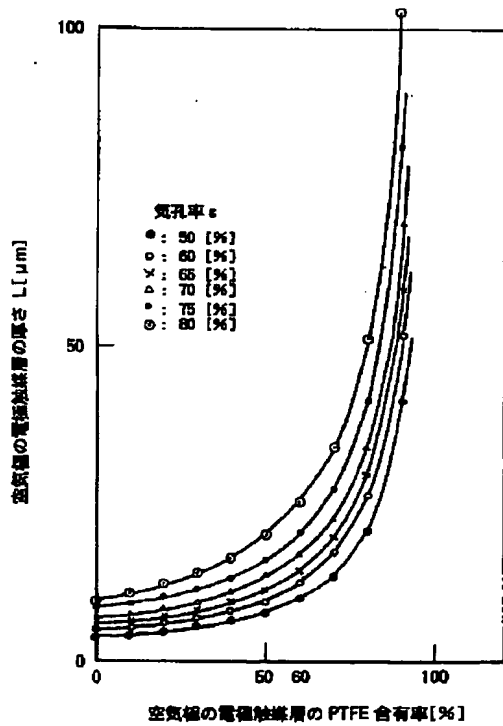
【図24】



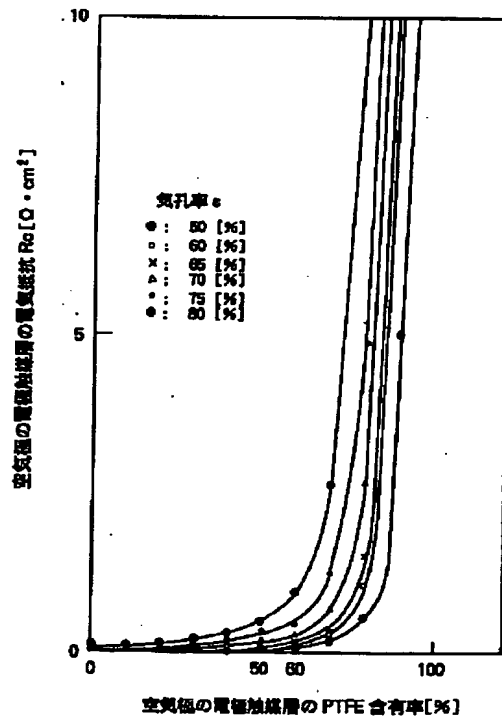
【図25】



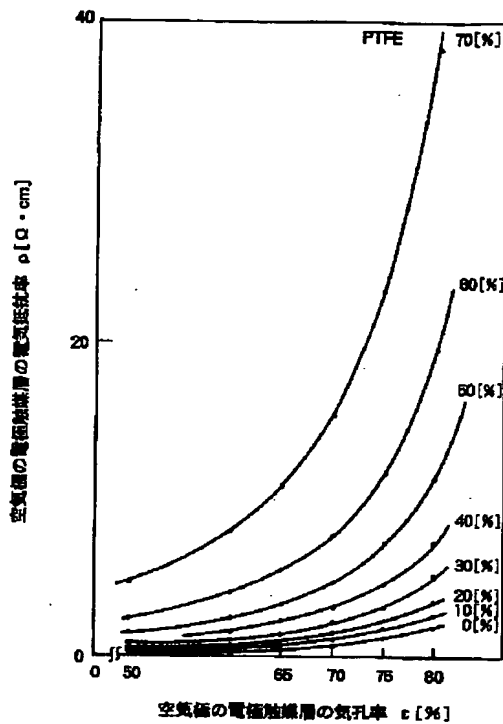
【図26】



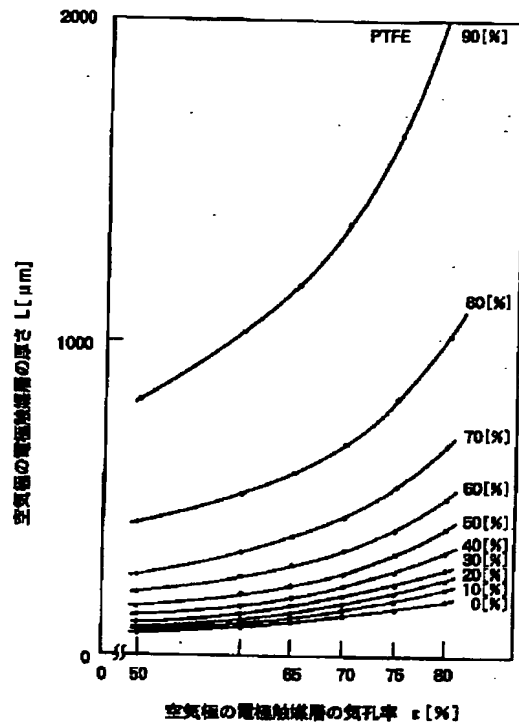
【図27】



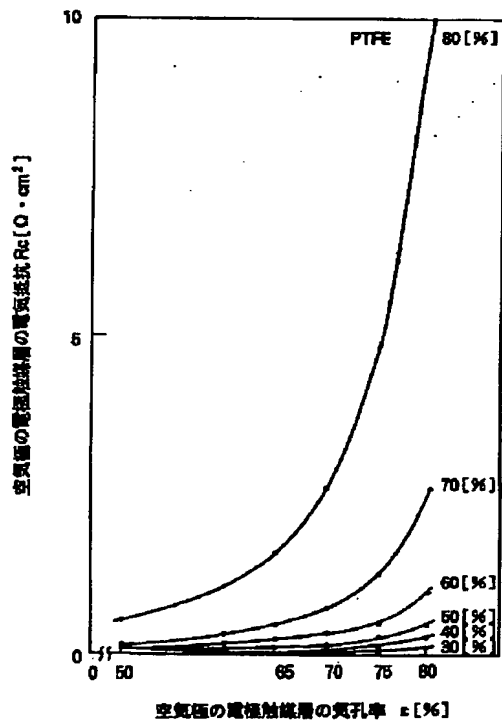
【図28】



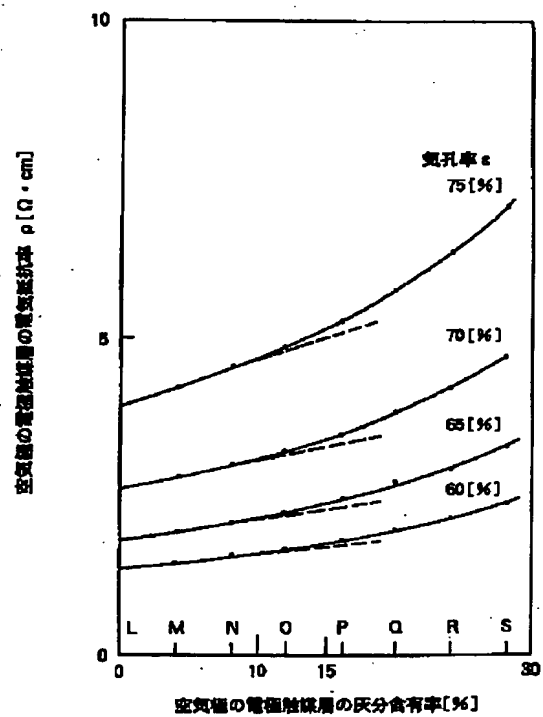
【図29】



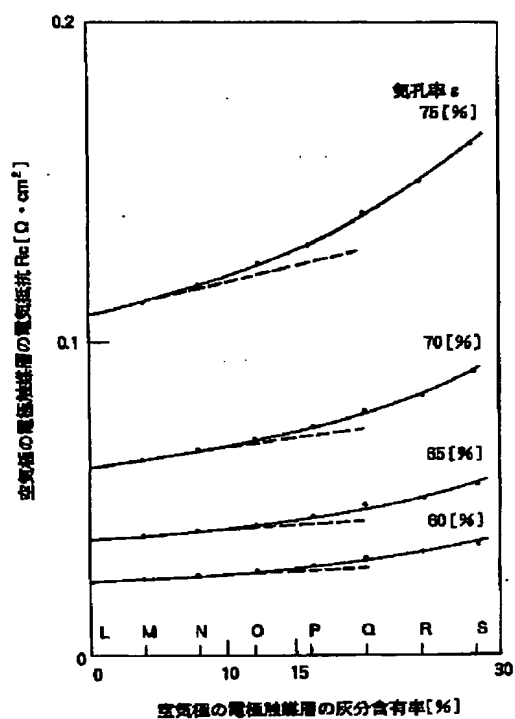
【図30】



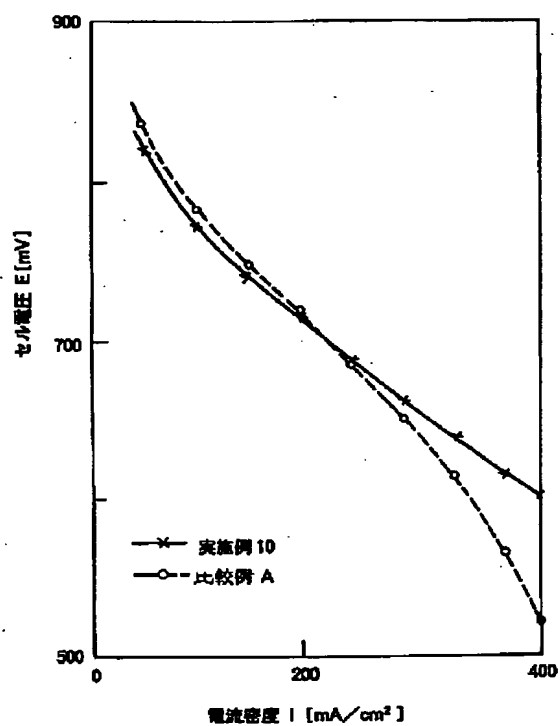
【図31】



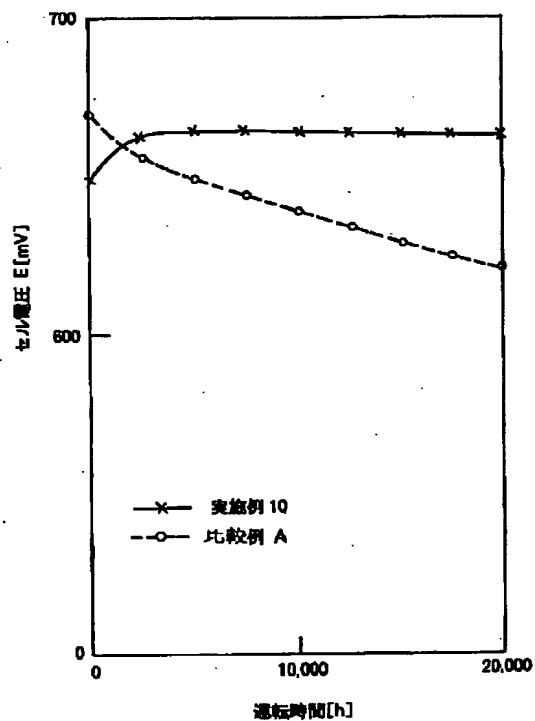
【図32】



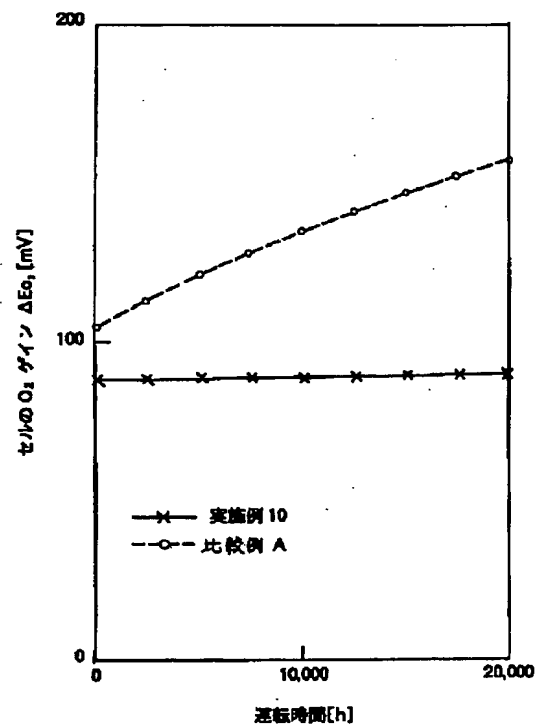
【図33】



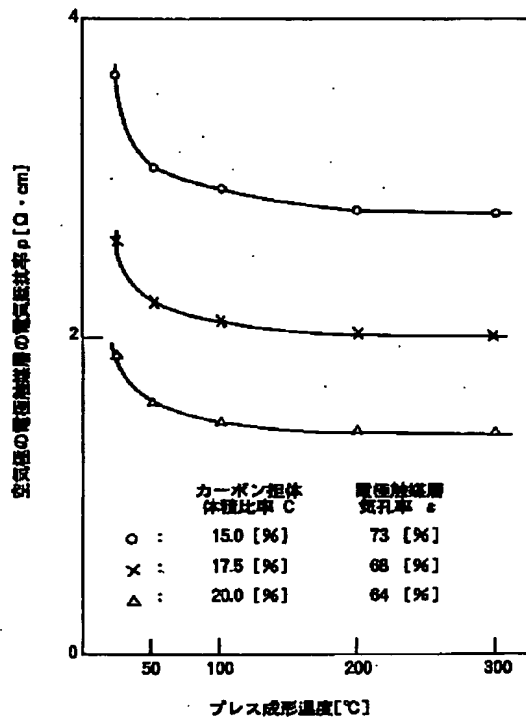
【図34】



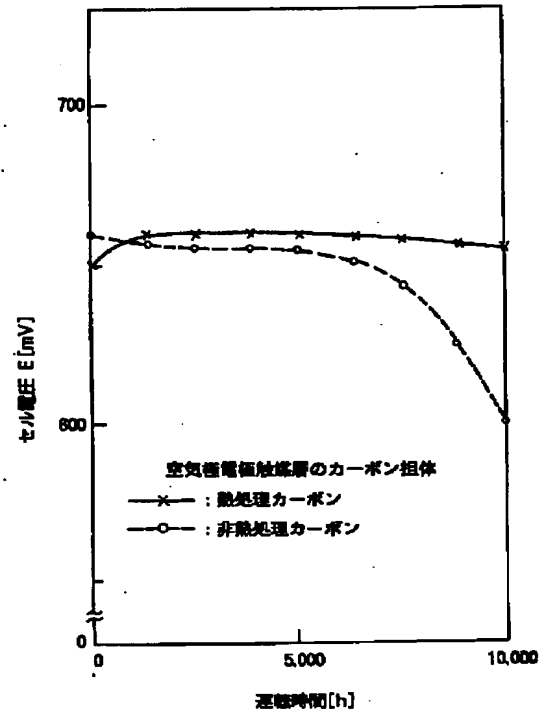
【図35】



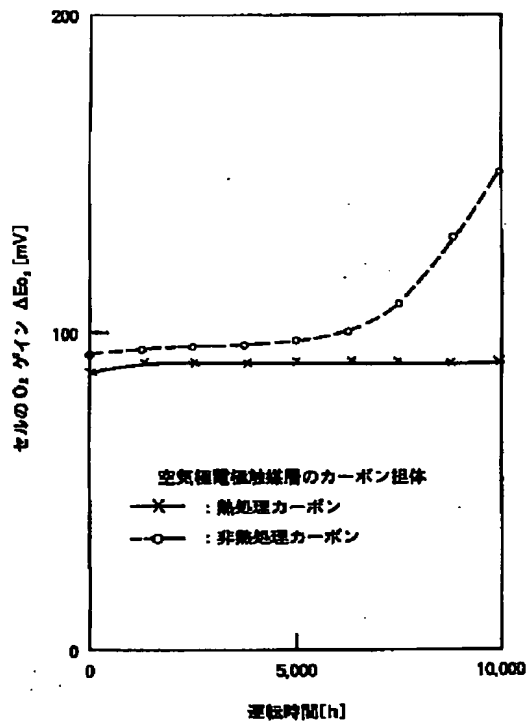
【図36】



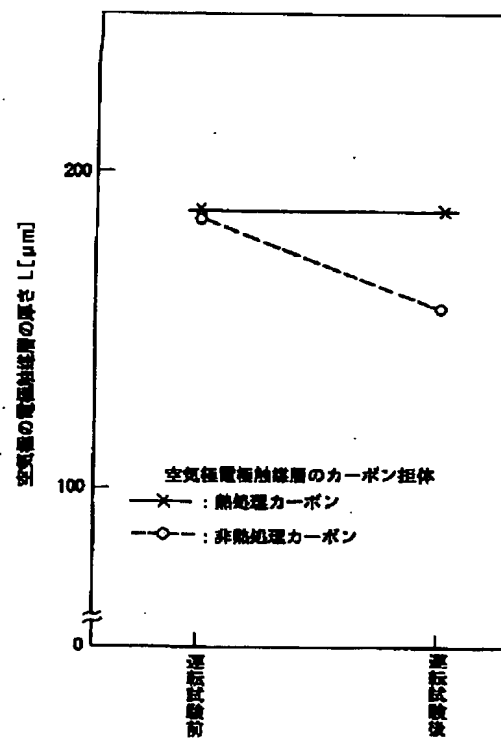
【図37】



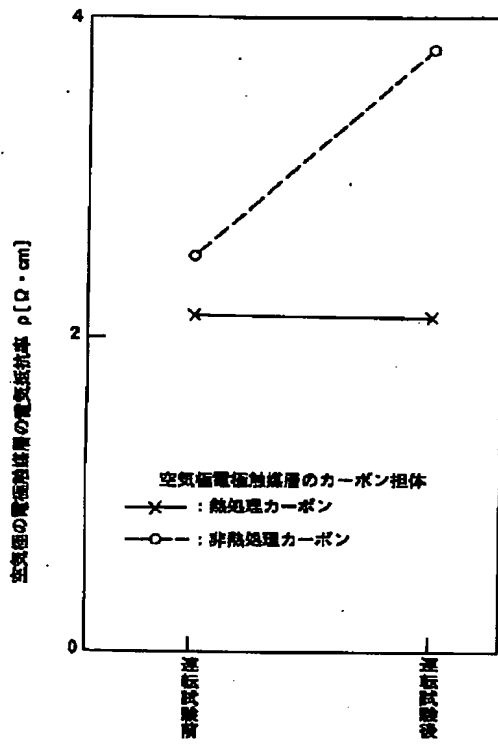
【図38】



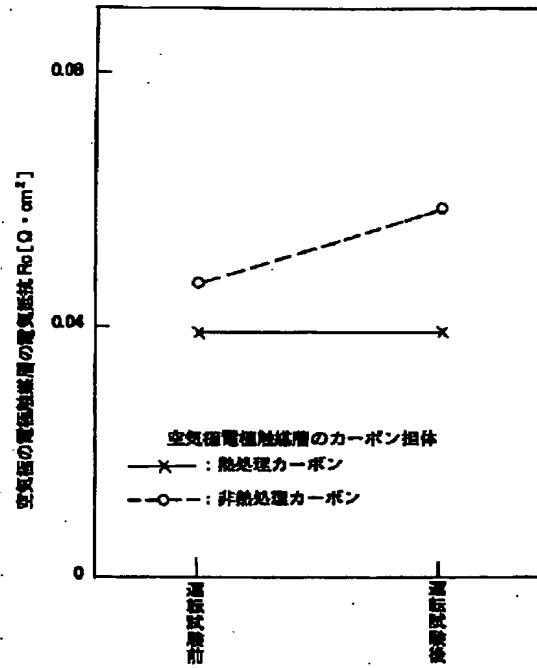
【図39】



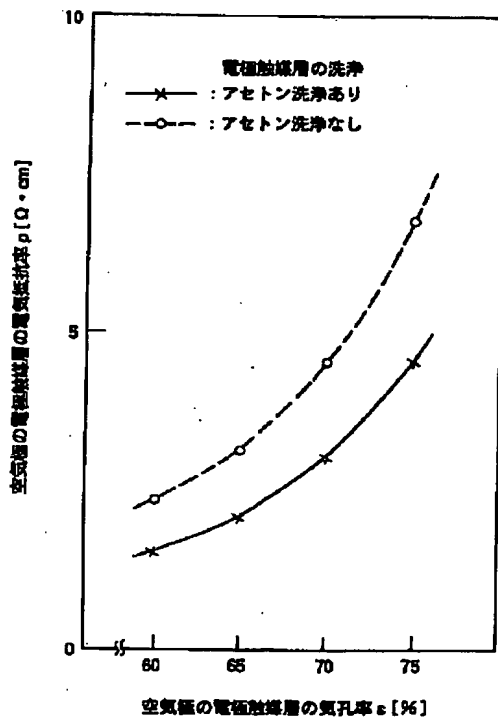
【図40】



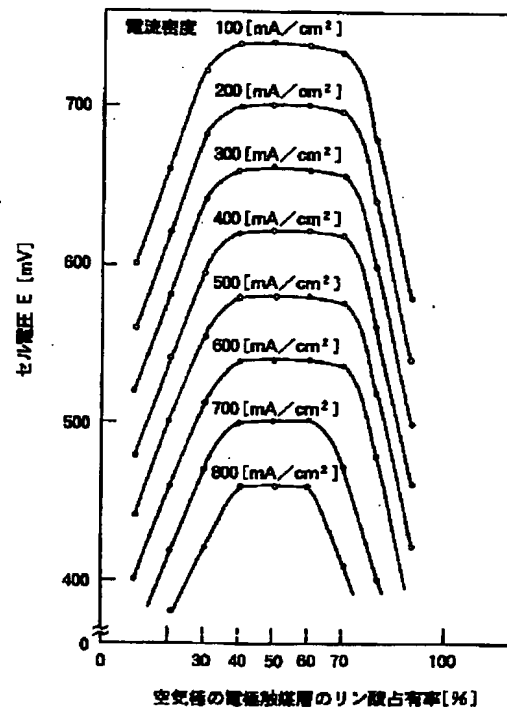
【図41】



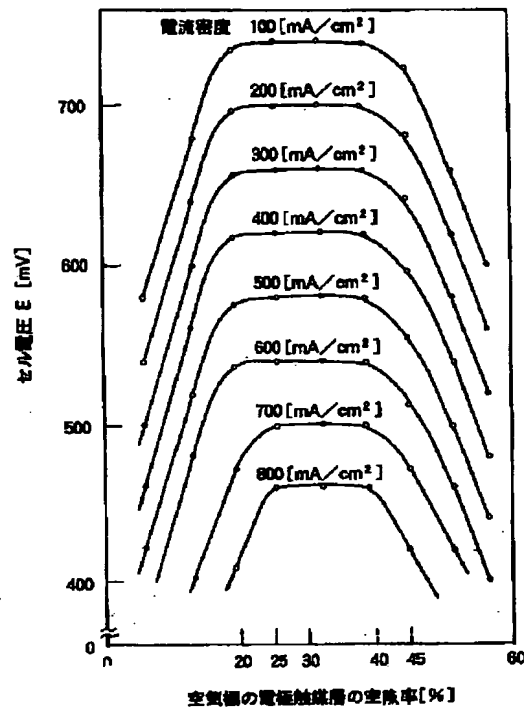
【図42】



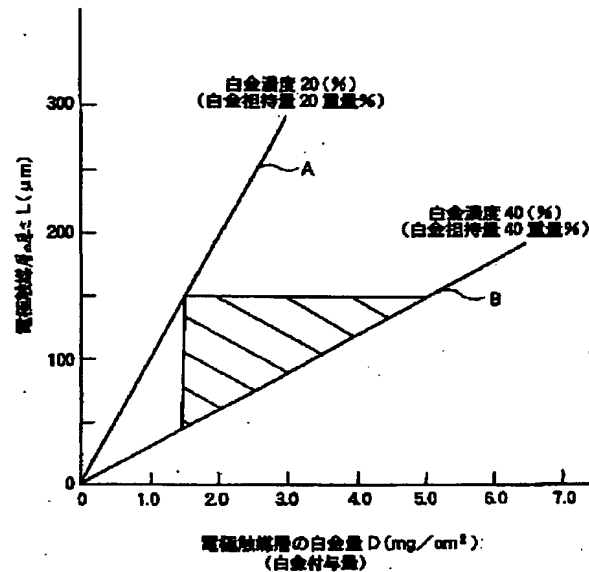
【図43】



【図44】



【図45】



## 【手続補正書】

【提出日】平成7年2月10日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質を含浸したマトリックスと、このマトリックスの両側に設けられた一対の燃料極および空気極からなる電極と、これらの電極の外側に形成された一対の燃料流路および空気流路とから構成される単位セルをセパレータを介して複数個積層して形成された燃料電池の電極において、

上記燃料極および空気極の少なくとも一方の電極触媒層は、カーボンブラック担体に白金および白金を除く1種以上の金属元素である灰分を担持した触媒粉末と、フッ素樹脂とからなり、上記カーボンブラック担体の体積比率は、上記電極触媒層に対して10%～25%であることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項2】 電極触媒層の気孔率は、50%～80%であることを特徴とする請求項第1項記載の燃料電池用電極。

【請求項3】 電極触媒層のフッ素樹脂含有率は、20%～60%であることを特徴とする請求項第1項記載の燃料電池用電極。

【請求項4】 触媒粉末中の白金含有率は、10%～40%であることを特徴とする請求項第1項記載の燃料電池用電極。

【請求項5】 触媒粉末中の灰分含有率は、15%以下であることを特徴とする請求項第1項記載の燃料電池用電極。

【請求項6】 電極触媒層の空隙率は、20%～45%であることを特徴とする請求項第1項記載の燃料電池用電極。

【請求項7】 カーボンブラック担体は、密度が1.8 g/cm³以上の熱処理カーボンであることを特徴とする請求項第1項記載の燃料電池用電極。

【請求項8】 空気極の電極触媒層の厚さは、100 μm～350 μmであることを特徴とする請求項第1項記載の燃料電池用電極。

【請求項9】 燃料極の電極触媒層の厚さは、50 μm～250 μmであることを特徴とする請求項第1項記載の燃料電池用電極。

【請求項10】 カーボンブラック担体に白金および白



金を除く1種以上の金属元素である灰分を担持した触媒粉末と、フッ素樹脂とからなる電極触媒層を、50℃～300℃の範囲の温度および10kgf/cm<sup>2</sup>～50kgf/cm<sup>2</sup>の範囲の圧力でプレス成形する工程を含むことを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項11】 プレス成形前の電極触媒層を有機溶媒に浸漬し、次いで、上記電極触媒層に超音波振動を加えながら電極触媒層中の有機物を抽出除去する工程を含む\*

$$\begin{aligned} E &= E_o - \Delta E_{H_2} - \Delta E_{O_2} - I R \\ \Delta H_{H_2} &= E_{H_2} - E \\ \Delta H_{O_2} &= E_{O_2} - E \end{aligned}$$

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】ここで、 $E$ は燃料極に燃料、空気極に空気を供給したときのセル電圧、 $E_o$ は燃料極に $H_2$ 、空気極に $O_2$ を供給したときのセル電圧、 $E_{H_2}$ は燃料極に $H_2$ 、空気極に空気を供給したときのセル電圧、 $E_{O_2}$ は燃料極に燃料、空気極に $O_2$ を供給したときのセル電圧、 $I$ は電流密度、 $R$ はセル内部抵抗（単位面積当たり）、 $\Delta H_{H_2}$ は $H_2$ ゲイン（燃料極のガス拡散性を表す指標であり、小さいほど拡散性がよい）、 $\Delta E_{O_2}$ は $O_2$ ゲイン（空気極のガス拡散性を表す指標であり、小さいほど拡散性がよい）、および $I R$ はセル内部抵抗による電圧降下（電流密度とセルの内部抵抗の積）である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】式(1)において、 $E_o$ が大きいほど、 $\Delta E_{H_2}$ 、 $\Delta E_{O_2}$ 、 $I R$ が小さいほどセル電圧 $E$ が高くなる。従来、 $E_o$ を大きくするために、電極触媒層の単位面積当たりの白金量を増加させることが行われており、また $H_2$ ゲイン $\Delta E_{H_2}$ 、 $O_2$ ゲイン $\Delta E_{O_2}$ やセル内部抵抗による電圧降下 $I R$ を小さくするために、電極触媒層の厚さを薄くすることが行われている。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上述したようなリン酸形燃料電池等の電極触媒層では、電極触媒層が緻密になり過ぎ、電気抵抗は小さくなるもののガス拡散性が悪くセル電圧—電流密度が高く取れず、積層セル数を低減できないという問題点があり、長期寿命特性においても、

\*ことを特徴とする請求項第10項記載の燃料電池用電極の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】[数1]

$$(\text{セル電圧}) \quad \dots \quad (1)$$

$$(\text{H}_2 \text{ゲイン}) \quad \dots \quad (2)$$

$$(\text{O}_2 \text{ゲイン}) \quad \dots \quad (3)$$

セル電圧の経時低下が大きく、信頼性の向上が図れないという問題点があった。また、電極触媒層が、緻密になりすぎているために、電極触媒層へのリン酸等の電解質の含浸が速やかに行われないう問題点があった。さらに、触媒粉末中に白金を除く金属元素を含有する場合、電極触媒層の導電性物質であるカーボンブラック担体の体積比率が小さくなり電極触媒層の電気抵抗率や電気抵抗が大きくなる場合があるという問題点があった。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】この発明はこのような問題点を解決するためになされたものであり、セル電圧—電流密度特性が高く、かつ、セル電圧の経時低下が小さく、長期寿命特性の良好な燃料電池用電極を得ることを目的とする。また、リン酸等の電解質の含浸が速やかに行われ、電気抵抗値の大きさが適正な電極触媒層を得ることも目的とする。あわせて、低コストで信頼性の高い燃料電池用電極およびその製造方法を得ることを目的とする。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】この発明の請求項第7項に係る発明は、カーボンブラック担体を密度が1.8g/cm<sup>3</sup>以上の熱処理カーボンとしたものである。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】この発明の請求項第11項に係る発明は、プレス成形前の電極触媒層を有機溶媒に浸漬し、次いで、上記電極触媒層の超音波振動を加えながら電極触媒層中の有機物を抽出除去する工程を含むものである。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】この発明の請求項第2項においては、電極触媒層の気孔率を所定の範囲とすることにより、電気抵抗による電圧降下、 $H_2$ ゲイン、 $O_2$ ゲインが小さくなり、セル電圧を高くする。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】上記カーボンブラック担体の体積比率は、上記電極触媒層に対して10%～25%（さらに好ましくは15%～20%）である。これにより、電極触媒層の各組成の分配が適正化され、セル電圧－電流密度特性が高く、かつ、セル電圧の経時低下の小さい長期寿命特性の良好な燃料電池が得られる。この発明における電極触媒層は白金、灰分、熱処理カーボンブラック担体、フッ素樹脂、空孔より構成されている。ここで、電極触媒層の単位体積を考え、電極触媒層の体積は白金の体積＋灰分の体積＋熱処理カーボンブラック担体の体積＋フッ素樹脂＋空孔の体積とする。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】以下、次のように定義する。熱処理カーボンブラック担体の体積比率は熱処理カーボンブラック担体の体積／電極触媒層の体積×100[%]、（電解質含浸前の）電極触媒層の気孔率は（電極触媒層の電解質含浸前の）空孔の体積／電極触媒層の体積×100[%]、電極触媒層の電解質占有率は（電極触媒層中の）電解質の体積／（電極触媒層の電解質含浸前の）空孔の体積×100[%]、（電解質含浸後の）電極触媒層の空隙率は（電極触媒層の）気孔率／100×（100－（電極触媒層の）電解質占有率）[%]である。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】また、電極触媒層や触媒粉末の単位重量を考え、電極触媒層重量は白金の重量＋灰分の重量＋熱処理カーボンブラック担体の重量＋フッ素樹脂の重量、触媒粉末の重量は白金の重量＋灰分の重量＋熱処理カーボンブラック担体の重量、フッ素樹脂含有率はフッ素樹脂の重量／電極触媒層の重量×100[%]、白金濃度

（白金含有率）は白金の重量／触媒粉末の重量×100[%]、灰分含有率は灰分の重量／触媒粉末の重量×100[%]と定義する。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】この発明における電極触媒層のフッ素樹脂は、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン－パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体などのうち少なくとも1種よりなるものである。この発明における電極触媒層の灰分は、ニッケル、クロム、鉄、コバルト、銅、ルテニウム、パラジウムなどのうち、少なくとも1種の金属よりなるものである。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】この発明における電極触媒層の熱処理カーボン担体の体積比率を10～25[%]（好ましくは15～20[%]）にすることに加えて、電極触媒層の気孔率を50～80[%]（好ましくは60～70[%]）、フッ素樹脂含有率を20～60[%]（好ましくは30～50[%]）、白金濃度を10～40[%]（好ましくは15～30[%]）、灰分含有率を15[%]（好ましくは10[%]）以下、カーボンブラック担体を密度1.8[g/cm<sup>3</sup>]以上の熱処理カーボン、空隙率を20～45[%]（好ましくは25～40[%]）、空気極触媒層の厚さを100～350[μm]（好ましくは150～300[μm]）、燃料極触媒層の厚さを50～250[μm]（好ましくは100～200[μm]）とする。これにより、セル電圧－電流密度特性および、セル電圧の経時特性をより高めることができるとともに、電極触媒層へのリン酸等の電解質の含浸が速やかになる。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正内容】

【0040】また、本発明の電極触媒層の製造方法は、電極触媒層を温度50～300[℃]、圧力10～50[kgf/cm<sup>2</sup>]でプレス成形し、熱処理前にアセトン等の有機溶媒に浸漬し、次いで、超音波振動を与えながら有機物を抽出除去する工程を含むようにしたので、電極触媒層の電気抵抗率を低くでき、したがって、低コストで高信頼性の燃料電池を提供できる。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】以下、実施例1～14及び比較例に基づき、この発明をさらに詳細に説明する。

実施例1. まず、燃料電池における空気極の電極触媒層を作製するために、触媒粉末とフッ素樹脂であるポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEと略す）のディスパーションを準備した。触媒粉末は重量比で白金が20 [%]、カーボンブラック担体（以下、カーボン担体と略す）が72 [%]、ニッケルを主成分とする灰分が8 [%] のものを使用した。また、PTFEディスパーションは、固形分のPTFEが60 [%]、分散剤が4 [%]、残部が水のものを用いた。触媒粉末の白金を担持しているカーボンは、担体に2500 [°C] の熱処理を施した密度1.8 [g/cm<sup>3</sup>] のグラファイト化したカーボン（以下熱処理カーボンと略す）を用いた。この触媒粉末及びPTFEを用いて水性触媒ペーストを調製した。触媒ペーストを薄くフィルム状に形成後、水分を乾燥除去して電極触媒層を得た。さらに、この電極触媒層を超音波振動を与えたアセトンに20時間（以下、単に[h]とする）浸漬して電極触媒層中の分散剤等の有機物の大部分を抽出除去して乾燥した後、最終的に360 [°C] の温度で焼成し、その後室温約20 [°C] でプレス成形を行った。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正内容】

【0042】この方法で、重量比で触媒粉末/PTFE = 60/40、単位面積当たりの電極触媒層の重量（坪量）15.0 [mg/cm<sup>2</sup>] の空気極の電極触媒層を作製した。同一の方法で、重量比で白金が10 [%]、カーボン担体（熱処理カーボン）90 [%] の触媒粉末とPTFEを用いて、重量比で触媒粉末/PTFE = 60/40、坪量6.0 [mg/cm<sup>2</sup>]、気孔率65 [%] の燃料極の触媒層を作製した。空気極の電極触媒層を成形するときプレス圧力Pを変化させて、電極触媒層中のカーボン担体の体積比率Cを変化させ、このとき電極触媒層の気孔率εと厚さLを測定した。その結果を図1と図2に示す。また、電極触媒層の電気抵抗率ρ及び電気抵抗Rcを測定した。その結果を図3に示す。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正内容】

【0043】図1によれば、プレス圧力Pの大きさによって電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cが変化している。プレス圧力Pが大きいかほどカーボン担体の体積比率Cも大きくなっている。また、図2によれば電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cが大きくなるにつれて、電極触媒層の気孔率ε及び厚さLが小さくなっている。電極触媒層の厚さLはセルのコンパクト化の点からは小さい方が好ましいが、カーボン担体の体積比率Cが10～15 [%] 以上で飽和する傾向にある。

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】また、同様に図3によれば、電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cが大きくなるにつれて、電極触媒層の電気抵抗率ρ及び電気抵抗Rcが小さくなっている。セル内部の電流分布を均一化し、ジュール損を小さく抑制するためには電気抵抗率ρは小さい方が望ましく、また、前述のセル内部抵抗Rによる電圧降下IRを小さくするためには電気抵抗Rcは小さい方が望ましいが、カーボン担体の体積比率Cが10～15 [%] 以上で飽和する傾向にある。以上、電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cを10 [%]（好ましくは15 [%]）以上の範囲に管理することにより、電極触媒層の厚さL、電気抵抗率ρ及び電気抵抗Rcの大きさを適正化できる効果がある。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】

【0045】次に、燃料極及び空気極の電極触媒層にカーボンペーパーを接合して、各々、燃料極及び空気極の電極としてセルに組み立てた。厚さ100 [μm] のマトリックスの両側に上記燃料極及び空気極の電極、その外側に一对の燃料流路及び空気流路を有する電解質貯蔵用リブ付多孔質カーボン板、さらにその外側に一对のセパレータ板を配してセルを組み立てた。マトリックスには空孔容積の100 [%]、電極及び多孔質カーボン板には空孔容積の約40 [%] のリン酸を含浸した。空気極には電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cを種々に変化させたものを用いた。セルを温度200 [°C] で燃料（H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=80:20）及び空気をガス利用率がそれぞれ80 [%] 及び60 [%] で供給して運転して、特性が安定してから、セル電圧E、空気極のガス拡散性の指標のO<sub>2</sub>ゲインΔE<sub>O<sub>2</sub></sub>及び空気極の電極触媒層の電圧降下IRcを測定した。いずれも電流密度Iは300 [mA/cm<sup>2</sup>] で実施した。その結果を図4及び図5に示す。

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正内容】

【0046】図4によれば、空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cが大きくなるにつれて、空気極の電極触媒層の電圧降下IRcは小さくなり、カーボン担体の体積比率Cが10～15 [%]以上で飽和する傾向にある。また、空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cが大きくなるにつれて、セル運転時の空気極のガス拡散性指標のO<sub>2</sub>ゲインΔE<sub>o<sub>2</sub></sub>が大きくなり、空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cが20～25 [%]以上で急増する傾向にある。以上より、図4からは空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cは10～25 [%]（好ましくは15～20 [%]）が望ましい範囲としての一応の目安となることが分かる。

【手続補正22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正内容】

【0047】以上の関係を総合的に調べたものが図5である。図5によれば、空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cが10～20 [%]で空気極の電極触媒層の電圧降下IRcとセルのO<sub>2</sub>ゲインΔE<sub>o<sub>2</sub></sub>の和が小さくなっている。特にカーボン担体の体積比率Cが15～20 [%]では120 [mv]前後の小さい値となっており好ましい。これらに対応して空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cが10～25 [%]でセル電圧Eが高くなっている。特にカーボン担体の体積比率Cが15～20 [%]では650 [mv]前後の高い値となっており好ましい。また、この範囲ではΔE/ΔCが小さくなっておりセル電圧Eがカーボン担体の体積比率Cの影響を受けにくくなっている。

【手続補正23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正内容】

【0048】例えば、リン酸形燃料電池のセルを量産化する場合には、空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cを10～25 [%]（好ましくは10～20 [%]）の範囲になるように制御すれば、空気極の電極触媒層の電圧降下IRcとセルO<sub>2</sub>ゲインΔE<sub>o<sub>2</sub></sub>の和が小さく、それに対応してセル電圧Eが高く、しかも電圧がカーボン担体の体積比率Cの影響を受けにくいものが得られるという効果がある。

【手続補正24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正内容】

【0049】実施例2、実施例1と同様な方法で電極触媒層を作製した。触媒粉末は重量比で白金が20 [%]、カーボン担体が72 [%]、ニッケルを主成分とする灰分が8 [%]のものをを用いた。カーボン担体は熱処理カーボンを用いた。重量比で触媒粉末/PTFE=60/40、坪量6.0 [mq/cm<sup>2</sup>]の燃料極の電極触媒層、及び重量比で触媒粉末/PTFE=60/40、坪量15.0 [mq/cm<sup>2</sup>]の空気極の電極触媒層を作製した。これらの燃料極及び空気極の電極触媒層を成形するときにプレス圧力Pを変化させて、気孔率εを変化させ、このときのカーボン担体の体積比率Cと電気抵抗率ρを測定した。その結果を図6及び図7に示す。

【手続補正25】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正内容】

【0050】この実施例2では、燃料極及び空気極の電極触媒層の組成が同じため、燃料極が空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cと電気抵抗率ρは同じ値となった。また、図6によれば、プレス圧力Pの大きさによって電極触媒層の気孔率εが変化している。プレス圧力Pが大きいくほど気孔率εが小さくなっている。さらに、図7によれば、燃料極及び空気極の電極触媒層の気孔率εが大きくなるにつれて電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cは小さくなり、電極触媒層の電気抵抗率ρは大きくなっている。反対に、電極触媒層の電気抵抗率ρは電極触媒層の気孔率εが75～80 [%]以下で小さくなり、飽和する傾向にある。また、このときの電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cは10～15 [%]以上となっている。

【手続補正26】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正内容】

【0053】同様に図9は燃料極の電極触媒層の気孔率εを65 [%]で一定として、空気極の電極触媒層の気孔率εを変化させた場合のものである。空気極の電極触媒層の気孔率εが大きくなるにつれて、セルのO<sub>2</sub>ゲインΔE<sub>o<sub>2</sub></sub>が小さくなっており、空気極の電極触媒層の気孔率εが50～55 [%]以上で飽和する傾向にある。また、このときの空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cは20～25 [%]程度となっている。

【手続補正27】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正内容】

【0054】以上、図7～図9より次のことが言える。すなわち、燃料極及び空気極の電極触媒層の気孔率 $\varepsilon$ が75～80 [%] 以下（カーボン担体の体積比率Cが10～15 [%] 程度以上）で電極触媒層の電気抵抗 $\rho$ が小さくなり望ましい。また、燃料極の電極触媒層の気孔率 $\varepsilon$ が50～55 [%] 以上（カーボン担体の体積比率Cが20～25 [%] 程度以下）でセルの $H_2$ ゲイン $\Delta E_{H_2}$ が小さくなり望ましい。さらに、空気極の電極触媒層の気孔率 $\varepsilon$ が50～55 [%] 以上（カーボン担体の体積比率Cが20～25 [%] 程度以下）でセルの $O_2$ ゲイン $\Delta E_{O_2}$ が小さくなり望ましい。

【手続補正28】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正内容】

【0055】したがって、燃料極及び空気極の電極触媒層の気孔率 $\varepsilon$ を50～80 [%]（好ましくは60～70 [%] 程度）かつ、燃料極及び空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cを10～25 [%]（好ましくは15～20 [%] 程度）にすることにより、電極触媒層の電気抵抗率 $\rho$ が小さく、電気抵抗による電圧降下が小さいものが得られ、さらにセルの $H_2$ ゲイン $\Delta E_{H_2}$ の小さいものが得られ、セルの内部損失が小さくなり、セル電圧の高いものが得られる効果がある。

【手続補正29】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正内容】

【0056】実施例3。実施例1と同様に方法で電極触媒層を作製した。すなわち、原料の触媒粉末の組成は重量比で次のものを用いた。カーボンブラック担体は熱処理カーボンを用いた。灰分はニッケルを主成分とする金属である。試料Aは白金10 [%]、カーボン担体86 [%]、灰分 4 [%]、試料Bは白金20 [%]、カーボン担体72 [%]、灰分 8 [%]、試料Cは白金30 [%]、カーボン担体58 [%]、灰分12 [%]、試料Dは白金40 [%]、カーボン担体44 [%]、灰分16 [%]を含む。重量比で触媒粉末/P T F E = 60 / 40、坪量15.0 [mg/cm<sup>2</sup>]の空気極の電極触媒層を作製した。これらの電極触媒層は気孔率 $\varepsilon$ を変化させ、このときの電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cと電気抵抗率 $\rho$ を測定した。その結果を図10及び図11に示す。

【手続補正30】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正内容】

【0057】図10によれば、空気極の電極触媒層の気孔率 $\varepsilon$ が大きくなるにつれて、電極触媒層の電気抵抗率 $\rho$ が大きくなっており、その程度は原料の触媒粉末の白金濃度の大きいものほど著しい。一方、図11によれば、空気極の電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cが大きくなるにつれて電極触媒層の電気抵抗率 $\rho$ が小さくなっているが、原料の触媒粉末の白金濃度の影響を殆ど受けずに大略1本の曲線で表せる。この図11による表示形式、すなわち、電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cに対する電気抵抗率 $\rho$ の影響を考えることにより、電極触媒層の電気抵抗、さらには電極の電気抵抗による電圧降下を見積もることが容易となる効果がある。

【手続補正31】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正内容】

【0059】従って、図11により、電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cを10 [%] 以上（好ましくは15 [%] 以上）に選ぶことにより電気抵抗率 $\rho$ を小さくすることができ、図12より電極触媒層の気孔率 $\varepsilon$ を50 [%] 以上（好ましくは60 [%] 以上）に選ぶことによりセルの $O_2$ ゲイン $\Delta E_{O_2}$ を小さくすることができ、さらに、両者を組み合わせることにより電気抵抗率 $\rho$ とセルの $O_2$ ゲイン $\Delta E_{O_2}$ の両方を共に小さくすることができる相乗効果が得られる。

【手続補正32】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0086

【補正方法】変更

【補正内容】

【0086】したがって、空気極の電極触媒層の灰分含有率を15 [%] 程度（好ましくは10 [%] 程度）以下にすることにより電極触媒層の電気抵抗率 $\rho$ を小さくできるのでセル内部の電流分布を均一化し、ジュール損を小さく抑制でき、本発明の効果をより高めることができる。また、空気極の電極触媒層の灰分含有率を15 [%] 程度（好ましくは10 [%] 程度）以下にすることにより電極触媒層の電気抵抗 $R_c$ 、さらには電極触媒層の電圧降下 $I R_c$ を小さくできる効果がある。なお、本実施例では灰分としてニッケルの場合について述べたが、灰分が、クロム、鉄、コバルト、銅、ルテニウム、パラジウムやそれらの合金であっても同様の効果を奏するのは勿論である。

【手続補正33】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0087

【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【0087】比較例

比較のために、図44に示す従来の電極触媒層の構成図を用いて、従来技術により電極触媒層を作成した。図44に示す斜線の領域内のほぼ中央になるように仕様を決めた。図44において、触媒粉末の白金濃度（白金担持量、重量比）を30[%]、電極触媒層のPTFE含有率（重量比）を50[%]、電極触媒層の白金量を2.7[mq/cm<sup>2</sup>]、厚さを110[μm]とした。

比較例A、触媒粉末は重量比で白金が30[%]、カーボン担体が58[%]、ニッケルを主成分とする灰分が12[%]のものをを用いた。カーボン担体は熱処理カーボンを用いた。作製した電極触媒層の体積比率は次のようであった。

## 【手続補正34】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0095

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0095】リン酸塗布後、燃料極の電極触媒層には約1[h]で含浸が完了した。また、本実施例により作製した電極触媒層には約2[h]で含浸が完了したが、比較例Aにより作製した電極触媒層には20[h]以上の時間を含浸に要した。これは比較例Aにより作製した電極触媒層はPTFE含有率が50[%]と高く、はっ水性が強く、かつ気孔率が33.6[%]と小さく緻密であり、リン酸が含浸しにくかったためである。一方、本実施例により作製した電極触媒層はPTFE含有率が40[%]とはっ水性が適正であり、気孔率も64.7[%]と適正な値であり、短時間でリン酸の含浸が完了したためである。200[°C]で電流密度Iが300[mA/cm<sup>2</sup>]の状態では約2500[h]運転後セル電圧-電流密度特性をとった。さらに、電流密度Iが300[mA/cm<sup>2</sup>]の状態、継続して運転して2種のセルのセル電圧-運転時間特性及びO<sub>2</sub>ゲイン-運転時間特性を評価した。これらの結果を図33~35に示す。

## 【手続補正35】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0096

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0096】図33は、燃料(H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=80:20)及び空気のガス利用率をそれぞれ80[%]及び60[%]に調整しつつセル電圧-電流密度特性をとったものであり、セルの空気極の電極触媒層を比較例Aにより作製したものはセル電圧が低電流密度で高く、高電流密度で低くなっている。また、本実施例により作製したものはセル電圧が低電流密度で低く、高電流密度で高くなっている。これはセルの空気極の電極触媒層を比較例Aにより作製したものは空気極の電極触媒層の白金量が

2.7[mq/cm<sup>2</sup>]と多いので、低電流密度でセル電圧は高いが気孔率は33.6[%]と低く、ガス拡散性が悪いので、高電流密度ではセル電圧が低くなっている。一方、電極触媒層を本実施例により作製したものは、空気極の電極触媒層の白金量が1.8[mq/cm<sup>2</sup>]と少ないので、低電流密度でセル電圧が低い気孔率が64.7[%]と高く、ガス拡散性が良いので高電流密度ではセル電圧が高くなっている。

## 【手続補正36】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0104

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0104】図40によれば、空気極の電極触媒層のカーボン担体に熱処理カーボンを用いたものが運転試験の前後で電極触媒層の電気抵抗率ρがほぼ一定であるのに対し、非熱処理カーボンを用いたものは運転試験前の電気抵抗率ρが大きく、運転試験後はさらに大きくなっている。図41の電極触媒層の電気抵抗R<sub>c</sub>についても同様なことがいえる。本発明の効果を有効に引き出すためには、運転前のセルの電極触媒層のカーボン担体の体積比率C、気孔率ε、電気抵抗率ρ等で表される電極触媒層の内部構造や物性が運転中経時的にあまり変化しないことが重要である。したがって、本実施例では、電極触媒層のカーボン担体に熱処理カーボンを用いて、セル運転中のカーボン担体の腐食による消失を抑制することにより、電極触媒層の内部構造や物性の経時変化を少なくできるので、セル電圧EやO<sub>2</sub>ゲインΔE<sub>O<sub>2</sub></sub>の経時変化が改善され、本発明の効果をより高めることができる。

## 【手続補正37】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0105

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0105】実施例13、実施例1と同様の方法で電極触媒層を作製した。触媒粉末は重量比で白金が20[%]、カーボン担体が72[%]、ニッケルを主成分とする灰分が8[%]のものをを用いた。カーボンブラック担体は熱処理カーボンを用いた。仕込みベースで重量比で触媒粉末/PTFE=60/40、坪量15[mq/cm<sup>2</sup>]のものを計画した。電極触媒層は作製途中に分散剤等の有機物の添加剤が加えられているのでこれらの影響について検討してみた。まず、電極触媒層の熱処理前にアセトンで上記添加剤を洗浄したものと洗浄しないものの2種を作製した。アセトンの洗浄は電極触媒層をアセトンに20[h]浸漬し、次いで、アセトンに超音波振動を与えながら行った。

## 【手続補正38】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0107

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0107】これは、電極触媒層の作製途中にアセトンで洗浄していないものは、最終焼成時に電極触媒層に含まれている白金と有機物の添加剤が反応してカーボン担体の一部を消失させたためである。一方、アセトンで洗浄したものは、残存している有機物の添加剤の量が減少しているため最終焼成等の熱処理でカーボン担体の消失が抑制されているため、電極触媒層の体積比率Cが大きく維持されている。本発明の効果を引き出すためには電極触媒層の内部構造を計画通りに実現させることが重要である。したがって、本実施例では、電極触媒層の作製途中の熱処理前にアセトン洗浄を実施して電極触媒層中の有機物の添加剤の残存量を減少させ、電極触媒層のカーボン担体の体積比率Cを適正な状態に維持できるので本発明の効果をより高めることができる。尚、本実施例ではアセトンを使用したか、その他の有機溶媒も使用できるのは勿論である。

## 【手続補正39】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0115

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0115】この発明の請求項第4項は、電極触媒層の触媒粉末の白金濃度（含有率）を10～40 [%]（好ましくは15～30 [%]）としたので、電気抵抗による電圧降下と $O_2$ ゲインの和を小さくできセル電圧を高くできるという効果を奏する。

## 【手続補正40】

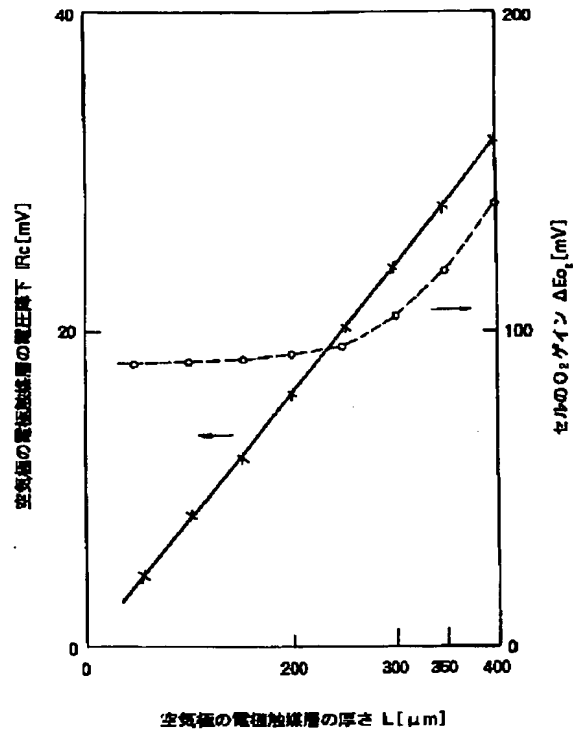
## 【補正対象書類名】図面

## 【補正対象項目名】図17

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【図17】



## 【手続補正41】

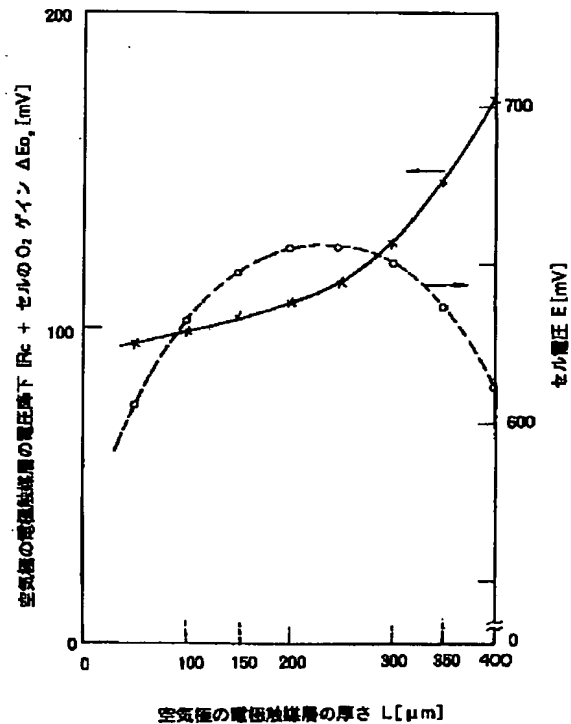
## 【補正対象書類名】図面

## 【補正対象項目名】図18

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【図18】



【手続補正42】

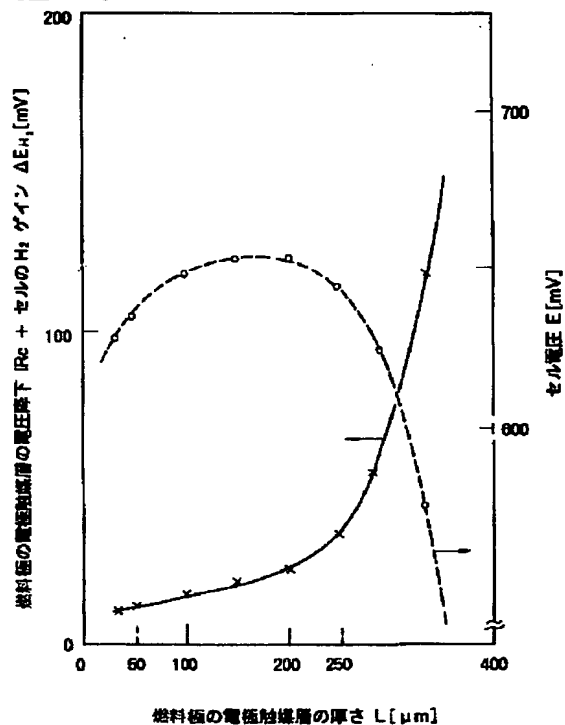
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図20

【補正方法】変更

【補正内容】

【図20】



【手続補正43】

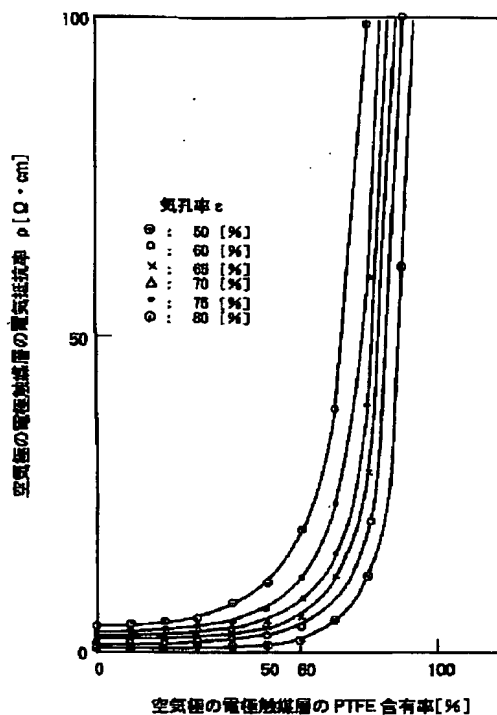
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図25

【補正方法】変更

【補正内容】

【図25】



【手続補正44】

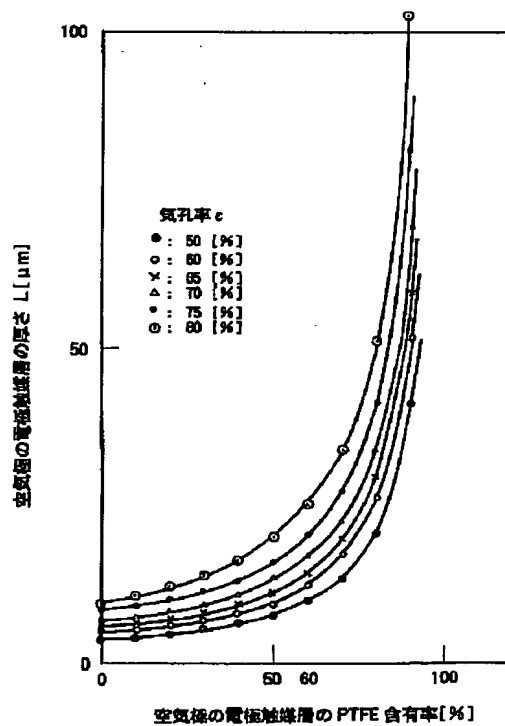
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図26

【補正方法】変更

【補正内容】

【図26】





【手続補正45】

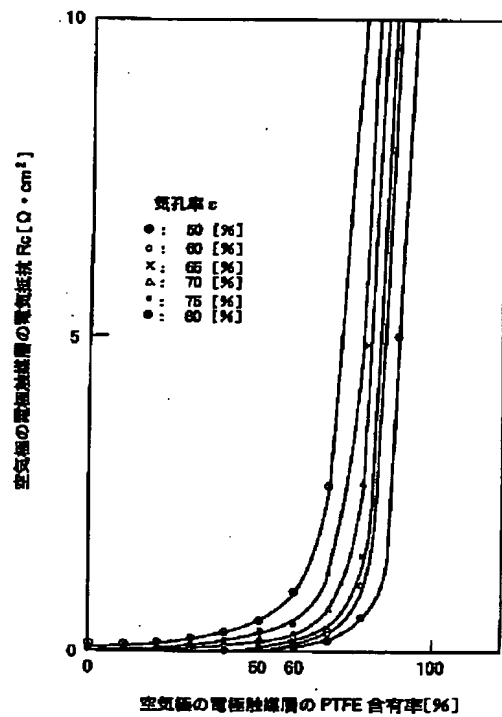
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図27

【補正方法】変更

【補正内容】

【図27】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**